

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de Materiales



TESIS DOCTORAL

Cambios microestructurales en una aleación Mg-Zn-Y reforzada con fase cuasicristalina inducidos por la adición de 0,5%at. de Ca, Mn o CeMM y su influencia en las propiedades mecánicas

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Judit Medina Caballero

Directores

**Paloma Adeva Ramos
Pablo Pérez Zubiaur**

Madrid, 2017

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES



Cambios microestructurales en una aleación Mg-Zn-Y reforzada con Fase cuasicristalina inducidos por la adición de 0.5 %at. de Ca, Mn o CeMM y su influencia en las propiedades mecánicas

TESIS DOCTORAL

JUDIT MEDINA CABALLERO

Directores:

PALOMA ADEVA RAMOS

PABLO PÉREZ ZUBIAUR

Departamento de Metalurgia Física
Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2016

A mis padres.

AGRADECIMIENTOS

Ya han pasado más de cinco años desde que comencé mi andadura en el Cenim. Aunque el camino a veces ha sido duro, quiero agradecer a todas las personas que han estado a mi lado acompañándome en esta etapa tan enriquecedora de mi vida y han hecho que lo difícil pareciera mucho más sencillo.

Mi más sincero agradecimiento a mis directores de Tesis: Paloma Adeva y Pablo Pérez.

A Paloma tengo que agradecerle la oportunidad que me ha brindado acogéndome en su Grupo de investigación y su confianza en mí para emprender este reto. Por su generosidad, por su continua motivación y ayuda, por todas sus aportaciones y por enseñarme a valorar la gratificación del trabajo bien hecho. Todo esto, me ha enriquecido no solo como investigadora sino también como persona.

A Pablo, por haber contribuido a formarme como científica, por su amistad, por su paciencia infinita a la hora de contestar mi batería de preguntas diaria. Por enseñarme, guiarme y corregirme. Su interés y dedicación ha sido imprescindible para la realización de este trabajo.

A Gerardo Garcés por su ayuda y disponibilidad en todo momento. Por transmitirme su entusiasmo en el campo de los materiales, por sus primeras enseñanzas en el MET, por confiar en mí y darme la oportunidad de participar en la realización de los experimentos en el Sincrotrón de Berlín y Hamburgo.

Agradecer al Dr. Andreas Stark, al Dr. Norbert Schell y al Dr. Domonkos Tolnai, toda la ayuda prestada durante la realización de los experimentos en la línea P07 Petra III de DESY.

Agradecer a todo el CENIM y todas las personas que forman parte del Departamento de Metalurgia Física el apoyo brindado en estos años: a Asunción García-Escorial, Fernando Carreño,

José Luis González, Joaquín Ibáñez, Marcela Lieblich, Isabel Ocaña, Ana Conde, Francisca García, Félix López, Esther Escudero, Pepa Fernández, David Martínez, M. Jesús Bartolomé, Reyes Díaz, M.A. Martín, Pedro Zamorano, Fuensanta Ruedas, Javier Anguita y Marisa Téllez.

A Ricardo Fernández, Gaspar González-Doncel, Carmen Peña y Jesús Chao por su orientación y asesoramiento en el curso de ensayos mecánicos y a Jesús Reales por su ayuda durante la realización de los mismos.

A José Antonio Jiménez y a Irene Llorente por su colaboración en el Laboratorio de Rayos X.

A Esther y a todo el equipo de análisis químico.

Al profesor de la Universidad Politécnica de Madrid Vicente Lorenzo, por su aportación y ayuda en la medición de huellas.

Especial gratitud a la Prof. María Morris y al Prof. David Morris, por trasmitirme sus conocimientos en el MET, por sus consejos y lecciones magistrales en el campo de los materiales.

Al imprescindible equipo técnico de Microscopía: Alfonso y Antonio. Su ayuda y tiempo han sido fundamentales para poder realizar toda la caracterización microestructural de esta memoria.

A todos mis compañeros de departamento: los que pasaron por el CENIM y emprendieron nuevos caminos: Sandra Cabeza, estupenda compañera de Grupo, Kesman, Sandra B., Emilio, Fabiola, Marcos, Eduardo, Alejandro, Jaime, Amalia, Esther, y los que actualmente me siguen acompañando: Silvia, Ana, Ruth, Marta, Miguel, David, Paco y Emilia, por su alegría contagiosa y amistad.

A mi compañera y amiga Sandra Cifuentes por sus consejos en el terreno laboral y profesional, por su compañía y su amistad.

Y con un cariño muy especial a Flopi, Elvi, Edu y Alberto. Muchas gracias por vuestra amistad incondicional todos estos años, por todos los buenos momentos que hemos pasado juntos, por ayudarme a reforzar muchos de los conocimientos en el campo de los materiales y también por todo el apoyo en el terreno personal haciendo que el trabajo de estos años haya sido mucho más asequible y productivo.

A todos mis amigos que siempre han estado y estarán a mi lado.

A Jesús, por su comprensión en estos últimos años, por su apoyo incondicional, por ayudarme a reconducir los momentos de estrés en situaciones difíciles. Gracias por ser tan buen compañero de viaje.

Y por último me gustaría dedicar todo mi trabajo y esfuerzo a mi familia: a mi hermano Raúl, mi referente siempre, a Nuria y a mi prima Sandri por todo su cariño y apoyo y a mis tesoros Jimena y Claudia que me han ayudado a relativizar y centrarme en lo verdaderamente importante en la vida.

A mis padres: Pepe y Chelo. Por el bagaje que me habéis dado, por vuestro cariño y comprensión en el difícil camino de la vida, por vuestro apoyo sin límites. Porque todo lo que soy os lo debo a vosotros. Vosotros me habéis dado con vuestro ejemplo los pilares que fundamentan mi vida. Gracias por quererme y sobre todo por el amor que de vosotros he recibido. Estoy orgullosa de ser vuestra hija y espero compensaros por ello. A vosotros os dedico este trabajo, este logro también es vuestro.

ÍNDICE

GLOSARIO DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	1
RESUMEN	3
SUMMARY	5
1. INTRODUCCIÓN	11
1.1 INTERÉS DEL MAGNESIO Y APLICACIONES	11
1.2 ALEACIONES COMERCIALES	16
1.3 CUASICRISTALES	18
1.4 SISTEMA Mg-Zn-Y	20
1.5 INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS DE ALEACIÓN	21
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	23
2. OBJETIVOS Y METODOLOGÍA.	35
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	39
3.1 FABRICACIÓN DE ALEACIONES	39
3.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	42
3.2.1 Difracción de rayos X (DRX)	43
3.2.2 Microscopía	44
3.2.3 Difracción de electrones retrodispersados	46
3.2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y radiación sincrotrón	49
3.3 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA	51
3.3.1 Dureza	51
3.3.2 Ensayos de tracción.....	51
4. RESULTADOS	55
4.1 ALEACIÓN Mg-6Zn-1Y.....	55
4.1.1. Aleación colada	55
4.1.2. Aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C.....	59
4.2 ALEACIÓN Mg-6Zn-1Y-1Mn.....	86
4.2.1 Aleación colada	86
4.2.2 Aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C.....	89
4.2.3 Aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C.....	114

4.3 ALEACIÓN Mg-6Zn-1Y-3.5CeMM	136
4.3.1 Aleación colada	136
4.3.2 Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C	139
4.3.3 Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 400 °C	162
4.4 ALEACIÓN Mg-6Zn-1Y-1Ca	183
4.4.1 Aleación colada	183
4.4.2 Aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C	186
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	207
5. DISCUSIÓN.....	213
5.1 EFECTOS MICROESTRUCTURALES	213
5.1.1 Naturaleza de las fases.....	214
5.1.2 Efecto de los elementos de adición y de la temperatura de extrusión en la microestructura.....	218
5.2 PROPIEDADES MECÁNICAS	223
5.2.1 Comportamiento en el intervalo Tamb-200 °C:	224
5.2.2 Comportamiento en el intervalo 200-350/400 °C:	243
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	266
6. CONCLUSIONES	273
7. TRABAJO FUTURO	277
ANEXO I	279

GLOSARIO DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

b	Vector de Burgers
d	Tamaño de grano
d_i	Diagonal de la huella
d_{fase}	Tamaño de partícula gruesa de segunda fase
d_{pp}	Tamaño de precipitado
DE	Dirección de extrusión
DFG	Deslizamiento por fronteras de grano
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
DT	Dirección transversal
DTG	Distribución de tamaño de grano
E	Módulo de Young
ext	extruida
CENIM	Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas
DESY	Deutsches Elektronen Synchrotron
DRX	Difracción de rayos X
EBSD	Difracción de electrones retrodispersados
EDS	Microanálisis por Dispersión de Energía
FIP	Figura Inversa de Polos
FS	Factor de Schmid
G	Módulo de cizalla
HCP	Hexagonal compacta
HEDRX	Difracción de rayos X de alta energía
HV	Dureza Vickers
I	Intensidad
JCPDS	Joint Committee of Powder Diffraction Standards
LPSO	Fase Ordenada de Largo Periodo
K_{HP}	Constante de Hall-Petch
M	Factor de Taylor
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión
MM	Mischmetal
MO	Microscopía óptica
n	Exponente de la tensión aparente
OIM	Mapa de orientaciones cristalográficas
Q_{ap}	Energía de activación aparente
P	Presión de extrusión
P_i	Carga aplicada en el microdurómetro
R	Constante universal de los gases
R_{max}	Resistencia máxima
T	Temperatura
T_{amb}	Temperatura ambiente
TG	Tamaño de grano recristalizado
TR	Tierra rara
UnDRX	Sin recristalizar

V_{fase}	Fracción en volumen de segunda fase
V_{vm}	Fracción en volumen de la matriz
V_{vpp}	Fracción en volumen de precipitados
V_{vrec}	Fracción en volumen de grano recristalizado en la aleación
V_{vrecm}	Fracción en volumen de grano recristalizado en la matriz
V_{VUnDRX}	Fracción en volumen de áreas sin recristalizar
e	Alargamiento a rotura
ε	Alargamiento real
$\dot{\varepsilon}$	Velocidad de deformación
ΔH	Flujo de calor
σ	Tensión
$\sigma_{0.2}$	Límite elástico
σ_{exp}	Límite elástico experimental
σ_{m}	Contribución al límite elástico de la matriz
σ_{fase}	Contribución al límite elástico de la segunda fase
σ_{HP}	Contribución al límite elástico del tamaño de grano
σ_{HPrec}	Contribución al límite elástico del tamaño de grano recristalizado
σ_{OR}	Contribución al límite elástico de los precipitados
$\sigma_{\text{OR cuña}}$	Contribución de dislocaciones en cuña
$\sigma_{\text{OR helicoidal}}$	Contribución de dislocaciones helicoidales
σ_{ss}	Contribución al límite elástico de los átomos de soluto
θ_i	Ángulo formado por las caras opuestas de la pirámide en el microdurómetro

RESUMEN

La reducción del peso de los vehículos para disminuir el consumo de combustible y las emisiones de CO₂ es una de las principales razones que ha impulsado la investigación y el desarrollo de aleaciones de magnesio en las últimas décadas. La combinación de propiedades como ligereza, elevada tenacidad específica, buena colabilidad y conformabilidad son razones por las que las aleaciones de magnesio son muy adecuadas para su empleo en aplicaciones estructurales. Sin embargo, su empleo ha quedado restringido a aplicaciones muy específicas ya que para otras es necesario superar los problemas que plantea su uso como son su escasa resistencia frente a la corrosión y la pérdida de resistencia mecánica que experimenta, principalmente, a temperaturas intermedias y altas.

La presente memoria tiene como objetivo el diseño de nuevas aleaciones de magnesio con elevada resistencia mecánica en el intervalo 25 °C-200 °C y con buen comportamiento a fluencia, para su posible empleo en la fabricación de componentes estructurales, principalmente en el sector del transporte.

Las composiciones de las aleaciones elegidas en el estudio pertenecen a la familia Mg-Zn-Y reforzada con la fase cuasicristalina I, modificadas mediante la adición de pequeñas cantidades de calcio, manganeso y cerio mischmetal. La investigación llevada a cabo ha consistido en determinar los cambios microestructurales que producen las adiciones de los elementos citados tanto en las aleaciones en el estado de colada como tras su procesado por extrusión a diferentes temperaturas y su efecto sobre las propiedades mecánicas en un intervalo amplio de temperaturas y velocidades de deformación.

Se fabricaron, por fusión y colada y posterior extrusión a 300 y 400 °C, cuatro aleaciones de composición en % en masa: Mg-6Zn-1Y, Mg-6Zn-1Y-1Ca, Mg-6Zn-1Y-1Mn y Mg-6Zn-1Y-3.5CeMM. La caracterización microestructural se ha llevado a cabo mediante microscopía óptica y electrónica, difracción de rayos X y calorimetría diferencial de barrido tanto convencional como in-situ, empleando radiación sincrotrón. Ello ha permitido determinar la naturaleza, morfología, tamaño, fracción en volumen y estabilidad de las fases presentes. Dada la gran influencia que tienen en las propiedades mecánicas las características microestructurales como el tamaño de grano, su distribución y la textura, esto también se ha estudiado en las cuatro aleaciones tras el procesado por extrusión. El estudio de las propiedades mecánicas se ha llevado a cabo mediante ensayos de tracción en un intervalo de temperaturas desde temperatura ambiente hasta 350/400 °C, determinándose los mecanismos de deformación.

Se ha observado que la naturaleza y fracción en volumen de segundas fases depende del elemento de aleación. Así, la adición de calcio y cerio mischmetal promueve la formación de fases duras, $Mg_6Zn_3Ca_2$ y Fase T, respectivamente, mientras que la adición de manganeso no modifica la existencia de la Fase cuasicristalina I presente en la aleación ternaria, pero sin embargo sí produce una dispersión de partículas finas de Mn en la matriz de magnesio. Por otra parte, la textura de extrusión de la aleación ternaria no se modifica por la adición de estos elementos salvo en el caso del calcio que prácticamente la elimina. Se ha observado que el grado de recrystalización y el tamaño medio de grano aumentan con la temperatura de extrusión.

Respecto al comportamiento mecánico a temperatura ambiente, las aleaciones extruidas a 300 °C son las que presentan valores más altos de resistencia mecánica como consecuencia de presentar una microestructura con zonas sin recrystalizar, una textura ligeramente más intensa y un tamaño medio de grano menor que las extruidas a 400 °C. En cuanto al efecto de los elementos, la

aleación que presenta mayor límite elástico corresponde a la modificada con cerio mischmetal; la aleación con la adición de manganeso presenta una elevada resistencia mecánica manteniendo una elevada ductilidad, mientras que el material con la adición de calcio no mejora la respuesta mecánica de la aleación ternaria.

En el intervalo de temperaturas (200-300 °C), las aleaciones con adiciones de calcio y cerio mischmetal presentan valores del límite elástico y resistencia máxima ligeramente superiores a los presentados por la aleación ternaria (a 200 °C la adición de calcio incrementa el valor del límite elástico a más del doble que el de la aleación ternaria, y la adición de cerio mischmetal supone un aumento prácticamente del triple). Las partículas gruesas de segunda fase presentes en ambas aleaciones contribuyen a aumentar la temperatura de trabajo de la aleación ternaria hasta 300 °C.

SUMMARY

Vehicle-weight reduction to decrease the fuel consumption and CO₂ emissions from engines is one of the main reasons that has driven the research and development of magnesium alloys over the last few decades. The combination of properties such as lightness, high specific stiffness and excellent castability and workability makes magnesium alloys to be suitable candidates as structural materials in the transportation industry. However their use is still limited because of their poor corrosion resistance and low mechanical strength, mainly, at intermediate and high temperatures. The main goal in the present work is to design new magnesium alloys with high mechanical strength in the range of 25-200 °C and good creep behavior for their application as structural components mainly in the automotive industry. Chemical compositions of the alloys that are chosen in this study belong to the Mg-Zn-Y system reinforced by quasicrystalline I-phase. These alloys were modified by calcium, manganese and cerium mischmetal additions. The

research work has been done to identify the microstructural changes produced by the addition of mentioned elements in both, the as-cast state and after extrusion process at different temperatures, as well as their effect on the mechanical properties in a wide range of temperatures at different strain rates.

The Mg-6Zn-1Y, Mg-6Zn-1Y-1Ca, Mg-6Zn-1Y-1Mn and Mg-6Zn-1Y-3.5CeMM alloys were prepared by casting and then extruded at 300 y 400°C. Microstructural characterization was carried out by optical and electron microscopy (SEM and TEM) and X-ray diffraction (XRD), as well as by conventional differential scanning calorimetric (DSC) and in-situ high-energy X-ray diffraction (HEXRD) at the Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY). This allowed determining the nature, morphology, size, the volume fraction and stability of the present phases. On the other side, the influence of the grain size, texture and grain size distribution on the mechanical properties has also been studied. In order to evaluate the mechanical properties, tensile test were performed in a temperature range from room temperature to 350/400 °C. The deformation mechanisms were also determined.

The nature and volume fraction of second phases depend on the alloying addition. Thus, calcium and cerium mischmetal additions promote the formation of hard phases as $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$ and T-phase respectively, while manganese addition does not modify the quasicrystalline I-phase formation and promotes a fine dispersion of Mn precipitates within the magnesium grains. Only calcium addition has a marked effect in texture while manganese and cerium mischmetal additions have a negligible effect on the texture of ternary alloy. Regarding the mechanical behavior, the alloys extruded at 300 °C exhibit the highest mechanical resistance values at room temperature as a result of the presence of un-recrystallized areas, a slight extrusion texture and a recrystallized grain size smaller than those extruded at 400 °C. In relation to the effects of the elements addition, Cerium-rich mischmetal alloy exhibits the highest mechanical strength;

manganese alloy shows a good balance between strength and ductility and calcium addition does not improve the mechanical properties of the ternary alloy.

In the temperature range of 200-300 °C, calcium and cerium mischmetal alloys exhibit yield stress and maximum resistance values slightly higher than ternary alloy (at 200 °C cerium alloy almost treble the yield stress of ternary alloy and the yield stress of calcium alloy is more than double of ternary alloy). The coarse particles in both alloys substantially increase the work temperature of ternary alloy to 300 °C.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1 INTERÉS DEL MAGNESIO Y APLICACIONES

La creciente preocupación por el efecto invernadero y la promulgación de normativas medioambientales cada vez más restrictivas relativas al nivel de emisiones de CO₂ a la atmósfera, ha motivado que las industrias del sector del transporte, especialmente la aeronáutica y la del automóvil, se hayan visto obligadas a reducir el peso de los componentes estructurales para lograr un menor consumo de energía, lo que ha impulsado en las últimas décadas la investigación y el desarrollo de aleaciones ligeras.

La baja densidad del magnesio, 1.7 g/cm³, que es prácticamente 2/3 la del aluminio y 1/4 la del acero, convierte a las aleaciones de magnesio en los materiales estructurales metálicos con mejor relación resistencia/masa [1-4]. Su bajo peso las hace idóneas para aplicaciones en la industria aeroespacial, aeronáutica y del automóvil donde la densidad es un factor determinante, en clara competencia con las aleaciones de aluminio. Otro aspecto que promueve el uso de las aleaciones de magnesio es su buen mecanizado [5], y el reducido coste que implica su reciclaje, que solo precisa de un 5 % de la energía necesaria para obtener el producto primario [2], lo cual supone un impacto muy positivo sobre el medio ambiente. Además, sus reservas son grandes dado que el magnesio es el octavo elemento más abundante en la corteza terrestre, estando presente en varios minerales como la magnesita, dolomita y carnalita. También está presente en el agua de mar en forma de cloruro de magnesio, de tal forma que un metro cúbico de agua de mar contiene aproximadamente 1.3 Kg de magnesio, por ello se considera este elemento prácticamente inagotable [6]. Otras características atractivas del magnesio y sus aleaciones son su relativamente elevada conductividad térmica y eléctrica, su capacidad de apantallar los campos

electromagnéticos, su capacidad de amortiguamiento, ser amagnéticas y no presentar problemas de toxicidad [6].

Actualmente el país con mayores reservas de magnesio es China con un 69.5 % de la producción mundial, seguido por Turquía y Rusia. Como se aprecia en la Figura 1.1, España ocupa el quinto lugar junto con Eslovaquia, con una producción de 200 toneladas al año que suponen el 2.4 % de la producción mundial.

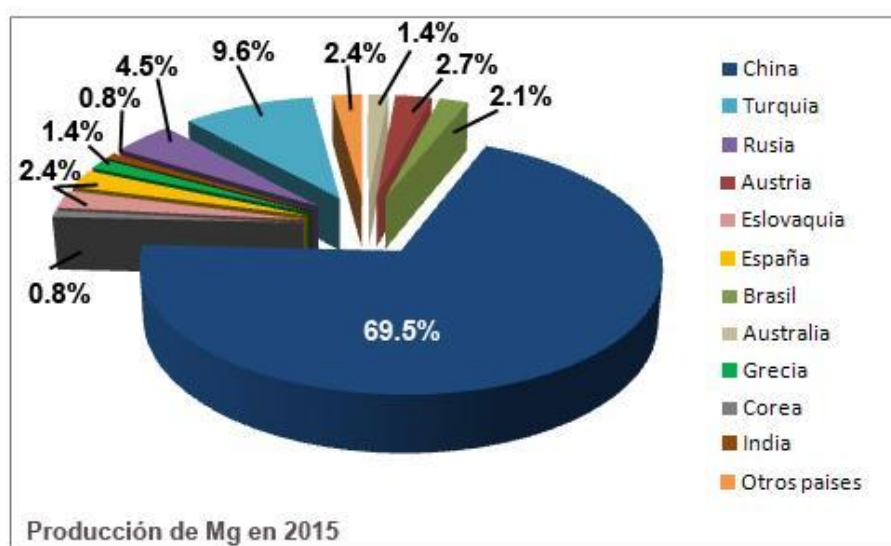


Figura 1.1: Principales productores de magnesio en el mundo en el año 2015.

Más del 50 % de la producción del magnesio se utiliza como elemento de adición en las aleaciones de aluminio, cinc, plomo y otras aleaciones no férreas, proporcionando una excelente combinación entre ductilidad y resistencia en estas aleaciones además de mejorar su conformado y la resistencia a la corrosión [5]. Otra parte importante se emplea en la fabricación de aleaciones para aplicaciones estructurales en el sector del transporte. Así, en el del automóvil las aleaciones de magnesio se utilizan en paneles de carrocería, bastidores de asientos o piezas del motor (Figura 1.2) y en el aeronáutico se emplean en bloques de transmisión y cajas de cambio de helicópteros [7].

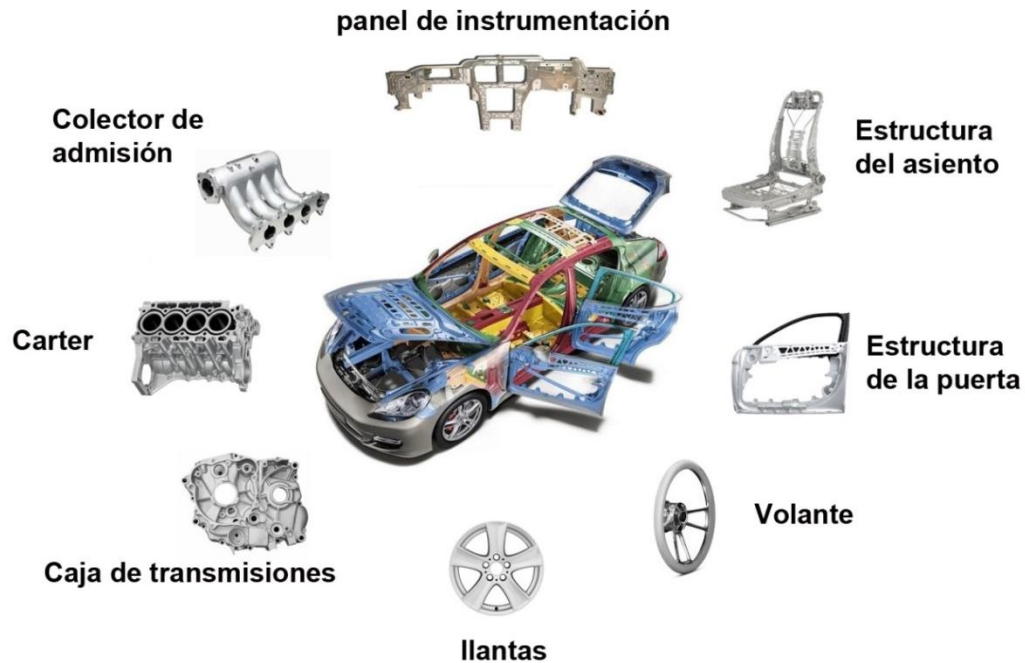


Figura 1.2: Ejemplos de aplicaciones de aleaciones de magnesio en automoción.

Igualmente, debido a su alta capacidad de amortiguamiento, las aleaciones de magnesio se utilizan en la fabricación de ciertos utensilios y componentes para el sector del deporte como puede ser el ciclismo. Así, por ejemplo, el cuadro y las llantas de las bicicletas eléctricas se fabrican con aleaciones de magnesio que aportan un menor peso que las aleaciones de aluminio, con el consecuente ahorro de energía, prolongando la duración de las baterías. La posibilidad de fabricar componentes de reducido espesor y su capacidad para apantallar campos electromagnéticos los hace idóneos para la fabricación de carcasas de teléfonos móviles y ordenadores ultraligeros, incluso para la fabricación de núcleos de drones [7]. Asimismo el magnesio es un material no tóxico, esencial en muchas de las funciones biológicas del cuerpo humano, biocompatible y presenta un módulo elástico (44 GPa) próximo al del hueso (19 GPa) que permite reducir el fenómeno de stress shielding, es decir, evita que el hueso en contacto con el implante pierda su densidad ósea y pueda regenerarse. Es por ello que se investiga su uso en aplicaciones biomédicas como es el caso de los implantes ortopédicos biodegradables [8,9]. Otra de sus aplicaciones es en

el almacenamiento de hidrógeno. El creciente interés de las celdas de combustible en la última década, ha impulsado la investigación en el diseño de dispositivos para la acumulación de hidrógeno. La aplicación de este tipo de dispositivos en la industria del automóvil está muy avanzada, de hecho Toyota y Hyundai ya han sacado al mercado vehículos con celdas de combustible, ofreciendo soluciones alternativas de movilidad con cero emisiones. En este punto, adquiere especial relevancia la forma de acumular hidrógeno de manera eficaz. Se ha comprobado que la acumulación de hidrógeno en forma de hidruros metálicos es muy eficiente, dado que ofrecen seguridad en relación a los peligros inherentes de la combustión del hidrógeno en estado gaseoso o líquido si está comprimido a elevadas presiones, una mejora de la densidad volumétrica de hidrógeno y una completa reversibilidad. Un candidato ideal es el magnesio que absorbe grandes cantidades de hidrógeno (7.6 % en peso) formando hidruros de magnesio [10,11].

En la Figura 1.3 se muestran algunos ejemplos de las aplicaciones citadas.

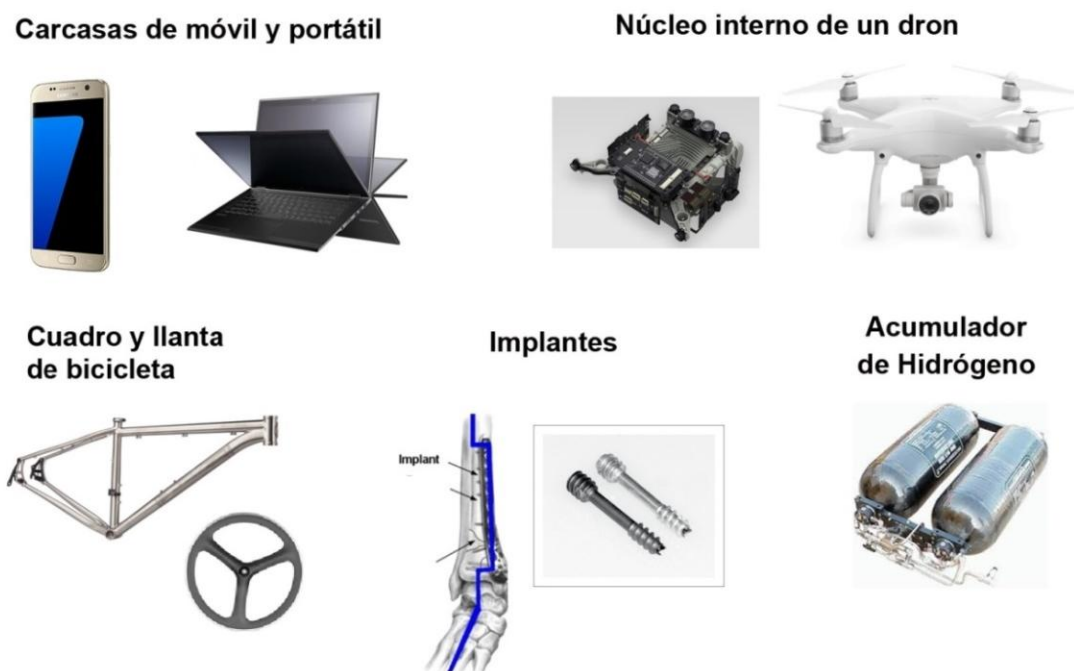


Figura 1.3: Ejemplos de aplicaciones de las aleaciones de magnesio en diferentes sectores.

A pesar del gran potencial del magnesio y sus aleaciones, existen principalmente tres desventajas que limitan su empleo en la industria: su baja capacidad de conformado a temperatura ambiente, su baja resistencia mecánica y resistencia a fluencia a altas temperaturas y su baja resistencia a la corrosión. A estos problemas se une el riesgo de ignición durante la fundición y mecanizado a consecuencia de su elevada reactividad [5].

La escasa ductilidad a temperatura ambiente se atribuye al número limitado de sistemas de deslizamiento que pueden ser activados durante la deformación como consecuencia de su estructura hexagonal, que queda restringido al deslizamiento basal (0001) en las direcciones $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Por ello, las aleaciones de magnesio son difíciles de conformar a temperatura ambiente, siendo necesario aumentar la temperatura para incrementar su plasticidad. Al aumentar la temperatura, la tensión crítica de cizalla (CRSS) disminuye al debilitarse los enlaces atómicos, activándose otros sistemas de deslizamiento como el piramidal $(10\bar{1}1) \langle 11\bar{2}0 \rangle$ o el prismático $(10\bar{1}0) \langle 11\bar{2}0 \rangle$ y a su vez puede producirse el deslizamiento de fronteras de grano y procesos de recrystalización que facilitan la deformación [12]. El aumento de la temperatura que conlleva un incremento en la ductilidad del magnesio y sus aleaciones va acompañado, sin embargo, de una pérdida apreciable de resistencia mecánica y problemas de fluencia. Por este motivo, las aleaciones de magnesio apenas se utilizan en aplicaciones estructurales cuyas temperaturas de servicio excedan el intervalo 150-200 °C [13].

La baja resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio debido a su bajo potencial estándar de reducción, (-2,38 V), siendo este uno de los más bajos de todos los metales de ingeniería, es el principal problema que limita su uso en la industria aeronáutica [13]. La corrosión de las aleaciones de magnesio viene determinada por factores metalúrgicos como la concentración de impurezas, elementos de aleación, segundas fases, o microestructura. Las

impurezas metálicas y segundas fases actúan como zonas catódicas, creando pares galvánicos con la matriz de magnesio que contribuyen a aumentar la velocidad de corrosión. Por ello en el proceso de obtención del magnesio se intenta minimizar el contenido de impurezas. El tamaño de grano también juega un papel importante. Una microestructura fina y homogénea puede ejercer un efecto barrera frente a la corrosión, mientras que una microestructura de grano grueso y heterogéneo puede ejercer un efecto perjudicial sobre la misma. Igualmente, factores ambientales tales como la temperatura, pH, concentración de iones cloruros y/o la humedad relativa son críticos para la corrosión del magnesio [14].

Uno de los métodos que se están empleando para paliar todos estos inconvenientes, es la modificación de su microestructura actuando sobre el procesado y/o controlando la composición de la aleación mediante la adición de elementos en las concentraciones apropiadas.

1.2 ALEACIONES COMERCIALES

Numerosas familias de aleaciones se han desarrollado a fin de mejorar las propiedades mecánicas del magnesio. Entre ellas, las aleaciones de magnesio más profusamente empleadas en la industria del transporte, así como en la fabricación de componentes electrónicos se basan en el sistema binario Mg-Al [13]. Las aleaciones de la familia AZ (Mg-Al-Zn) combinan excelente colabilidad, buenas propiedades mecánicas y buena resistencia frente a la corrosión como la aleación AZ91, que debido a su excelente capacidad de moldeo se utiliza para la realización de piezas complejas de paredes delgadas. Sin embargo, los contenidos superiores al 10 % de aluminio deterioran la ductilidad y tenacidad a la fractura de estas aleaciones. Es por ello que se desarrolló la serie AM (Mg-Al-Mn), en la que se reduce el contenido de aluminio con la adición de manganeso. Las aleaciones de la serie AM se utilizan para componentes de automoción relacionados con la seguridad. Por ejemplo, la aleación AM60 (6 % de aluminio y 0.2 de manganeso) se utiliza en el

cuadro de mandos, en el volante y, en la estructura del asiento. No obstante ambas familias (AZ y AM) presentan una escasa resistencia a la fluencia a temperaturas superiores a 125 °C. Para solventar los problemas de fluencia, se desarrollaron las series AS y AE basadas en la adición de silicio y tierras raras, respectivamente. La adición de estos elementos promueve la formación de partículas finamente dispersas en la matriz de magnesio que dificultan el crecimiento de grano y el deslizamiento de sus fronteras. Algunas de las aleaciones comerciales son las AS41 y AS21, con buena resistencia a fluencia en el rango 130-150 °C, sin embargo su resistencia a corrosión es menor que la de las aleaciones AZ91 y AM50 debido al menor contenido de aluminio. Estas aleaciones (AS21 y AS41) se emplearon en el modelo escarabajo de Volkswagen para sustituir el cárter y la caja de transmisión fabricadas en fundición, lo que redundaba en una disminución del peso del vehículo de 50 kg. Las aleaciones de la serie AE, y en concreto la AE42, también se utiliza en la fabricación de cajas de transmisión, si bien no se recomiendan para la fabricación del bloque motor que esté sometido a temperaturas superiores a 150 °C [1-3, 7,15].

En todas estas familias los valores del límite elástico son inferiores a 250 MPa tanto en productos colados como forjados y por encima de los 100 °C la resistencia cae bruscamente, excepto en el caso de las aleaciones que contienen plata y/o TR que pueden utilizarse en aplicaciones que requieran temperaturas de trabajo superiores a 200 °C. Así, las aleaciones de la serie QE (Mg-Ag-TR) presentan buena resistencia mecánica hasta 200 °C y las aleaciones WE (Mg-Y-TR) mantienen una adecuada resistencia a fluencia también hasta 200 °C. Sin embargo su baja capacidad de moldeo y el alto coste que conlleva su producción, limitan su uso a aplicaciones especiales tales como aeronaves [1, 7, 15].

Por tanto, para extender el uso del magnesio para la fabricación de componentes estructurales en la industria del transporte es imprescindible disponer de aleaciones que puedan trabajar a

tensiones entre 50 y 70 MPa en un intervalo de temperaturas comprendido entre 150-250 °C. Por ejemplo, la caja automática de transmisión en un vehículo puede alcanzar 175°C, el bloque del motor 200 °C y los pistones hasta 300°C. Por tanto mejorar la resistencia a fluencia es un requisito importante para poder reemplazar los componentes estructurales fabricados de aluminio o fundición. En consecuencia, estas exigencias han impulsado la investigación y el desarrollo de nuevas aleaciones de magnesio con mejores propiedades mecánicas a intermedias y elevadas temperaturas [2,15-19]. Con este objetivo se comenzó a desarrollar la siguiente generación de aleaciones basadas en los sistemas Mg-Al y Mg-Zn con pequeñas adiciones de tierras raras, calcio, silicio, itrio o estroncio [15, 18, 19]. De todas ellas se ha comprobado que las aleaciones Mg-Zn-Y y Mg-Zn-TR son las que presentan valores de resistencia mecánica más alta. Igualmente, se ha confirmado experimentalmente que las aleaciones pertenecientes a los sistemas Mg-MT-Y y Mg-MT-Y-TR (MT= Ni, Cu, o Zn y TR= La, Ce, Nd, Gd) son las que alcanzan valores más elevados del límite elástico a temperatura ambiente. Ello es debido a la presencia en su microestructura de fases duras como la $Mg_{12}TR$ y $Mg_{17}TR_2$, fases ordenadas con apilamiento de periodo largo (Fases LPSO) y fases cuasicristalinas [20-48].

La investigación de la presente memoria consiste en el estudio de aleaciones del sistema Mg-Zn-Y reforzadas con la fase cuasicristalina I. Esta fase, debido a su especial estructura cristalina, confiere a la aleación propiedades únicas por lo que a continuación se hace una breve introducción de los cuasicristales.

1.3 CUASICRISTALES

Los cuasicristales constituyen una nueva forma de ordenamiento de la materia que no puede explicarse por las reglas de la cristalografía clásica. Su estructura de largo alcance no es desordenada como en los líquidos o vidrios, pero tampoco presenta una translación de celdas

tridimensional, sino que muestran un ordenamiento de tipo cuasiperiódico, es decir, presentan una unidad que se repite en diferentes puntos del cristal pero no a intervalos periódicos. A modo ilustrativo un ejemplo de estructura cuasiperiódica se encuentra en las teselaciones de Penrose (Figura 1.4a). El cuasicristal presenta diagramas de difracción bien definidos que implican una simetría dentro del sólido, sin embargo estas simetrías de orden 5, 8, 10 y 12 están prohibidas en los sistemas periódicos [49]. Por ello, su descubrimiento en 1984 por el Premio Nobel de Química Daniel Shechtman obligó a realizar una profunda revisión de la noción de orden en el estudio de la estructura de la materia. Por ello la Unión Internacional de Cristalografía ha tenido que modificar la definición de cristal, definiéndolo como un sólido que produce un diagrama de difracción discreto, eliminándose en la definición de cristal la imposición de presentar periodicidad.

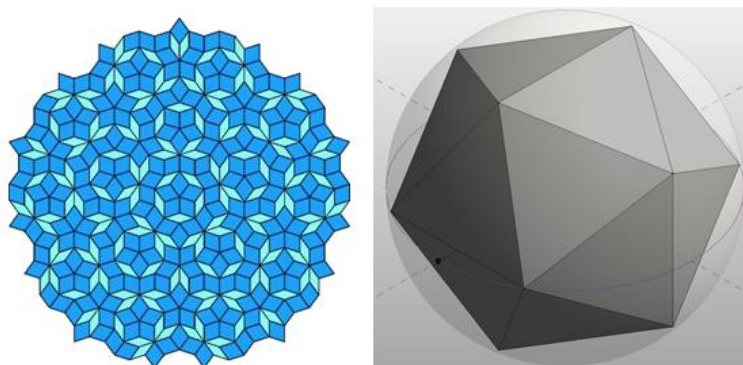


Figura 1.4: (a) Teselación de Penrose aperiódica y (b) Icosaedro

Las primeras fases cuasicristalinas fueron descubiertas por Shechtman en una aleación Al-Mn obtenida por solidificación rápida [50]. Estas fases de estructura icosaédrica (Figura 1.4b) con simetría de orden 5, eran metaestables y pasaban al estado cristalino mediante un tratamiento térmico. Hasta la fecha se han realizado numerosos estudios sobre la formación de cuasicristales con distintas simetrías (icosaédrica y dodecaédrica) y en diferentes sistemas. Entre ellos, la fase cuasicristalina icosaédrica I se ha observado en aleaciones de los sistemas Mg-Zn-Al y Mg-Cu-Al procesadas mediante solidificación rápida [51,52], pero también está presente en aleaciones

procesadas por fusión y colada, apareciendo como una fase estable a alta temperatura en aleaciones Mg-Zn-MM, donde el mischmetal (MM) puede contener Y, Nd, Gd, Dy, La, Pr, Tb y Ce [53-55]. Estos cuasicristales, además de resultar una revolución en la física del estado sólido debido a su especial estructura, resultan muy interesantes desde el punto de vista de sus propiedades mecánicas.

1.4 SISTEMA Mg-Zn-Y

Las aleaciones del sistema Mg-Zn-Y, contienen fases intermetálicas ternarias que le confieren un alto grado de refuerzo. Dependiendo de la relación en masa Zn/Y de la aleación, se pueden formar fases de distinta naturaleza, entre ellas: la Fase W de estequiometría $Mg_3Zn_3Y_2$ y estructura cúbica, la Fase I de composición $Mg_3Zn_6Y_1$ y estructura icosaédrica cuasicristalina, y la Fase LPSO, fase ordenada con estructura de largo periodo [56-60]. De entre todas ellas, las que poseen un mayor carácter reforzante son la Fase LPSO y la Fase I.

La Fase LPSO es una solución sólida de itrio y cinc en la red del magnesio, cuyos átomos se sitúan de forma periódica en los planos basales del magnesio dando lugar a una estructura ordenada de largo periodo. Las aleaciones con Fase LPSO presentan unas propiedades mecánicas excelentes. Inoue y colaboradores demostraron que la aleación $Mg_{97}Y_2Zn_1$ (% at.) procesada por una ruta pulvimetalúrgica alcanza valores del límite elástico próximos a 600 MPa a temperatura ambiente [61]. Al efecto del tamaño de grano fino obtenido tras el procesado y la presencia de partículas $Mg_{24}Y_5$ distribuidas uniformemente en la matriz de magnesio, se le suma la presencia de la Fase LPSO que actúa como refuerzo. Así, el endurecimiento producido por esta fase proviene de un fenómeno de transferencia de carga característico de materiales compuestos. El interés por el desarrollo de aleaciones con Fase LPSO ha ido aumentando recientemente, como lo demuestra la gran cantidad de estudios que se publican [24, 29, 31-32, 36, 39-42, 44, 46-48, 61-62].

La Fase I es una fase cuasicristalina icosaédrica que gracias a su inusual estructura presenta propiedades únicas tales como elevada dureza a temperatura ambiente, estabilidad térmica, alta resistencia a la corrosión, coeficiente de fricción bajo, baja energía interfacial y conductividad térmica y eléctrica bajas, propiedades que se aproximan más a las de los materiales cerámicos que a las de los metálicos [56,63-67]. Debido a la falta de periodicidad y a la complejidad de su estructura, la fase cuasicristalina es muy efectiva para anclar dislocaciones y fronteras de grano impidiendo el crecimiento de grano. Asimismo, la baja energía interfacial de la Fase I, le confiere una fuerte unión con la matriz de magnesio, y además a alta temperatura las partículas de Fase I mantienen su tamaño. Por ello, si está distribuida homogéneamente en la matriz de magnesio constituye un refuerzo muy efectivo, proporcionando elevada resistencia y ductilidad. Igualmente, si esta fase se encuentra en forma de finos precipitados homogéneamente distribuidos, proporciona una mejora notable de la resistencia mecánica de la aleación.

1.5 INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS DE ALEACIÓN

A pesar de las buenas expectativas en cuanto a propiedades de estas nuevas aleaciones de magnesio, sería muy interesante aumentar aún más su resistencia mecánica para que puedan sustituir a las aleaciones de aluminio en determinadas aplicaciones estructurales. Una posible solución podría ser la adición de pequeñas cantidades de un cuarto elemento. Basado en el efecto que tienen en otras aleaciones de magnesio, se ha escogido el manganeso, el cerio mischmetal y el calcio como elementos de adición a la aleación Mg-Zn-Y reforzada con Fase I.

El manganeso es una elección común para formar precipitados. Su completa insolubilidad en la red del magnesio produce una fina dispersión de partículas de manganeso en la matriz del magnesio que refuerza la aleación a través de un afino de grano. Asimismo, se sabe que la adición de este elemento mejora notablemente la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio [68-71].

La adición de tierras raras refina la microestructura de las aleaciones de magnesio y mejora la resistencia tanto a temperatura ambiente como a elevadas temperaturas debido a la formación de fases intermetálicas muy endurecedoras y estables a alta temperatura [18,35,72-75]. No obstante, el dominio absoluto por parte de China en el mercado de extracción de tierras raras (84 %), hace que se estén planteando otras alternativas para disminuir la cantidad de tierras raras que se utilizan en los diferentes procesos de fabricación y encontrar sustitutos para sus aplicaciones industriales. En consecuencia, el calcio es un candidato prometedor para reemplazar a las tierras raras debido a que mejora la resistencia a fluencia [18, 76-81], y refina la microestructura de las aleaciones de magnesio. Además este elemento es efectivo para evitar la oxidación del caldo durante el proceso de fusión, aumenta la temperatura de ignición de las aleaciones y es de bajo coste [82, 83].

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] K.U. Kainer, Magnesium alloys and Technology, Ed.WILLEY -VCH Verlag GMBH & Co KGaA. Weinheim (2003).
- [2] H.E. Friedrich, B.L. Mordike, Magnesium Technology, Springer, Germany, 2006.
- [3] B.L. Mordike, T. Ebert, Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties.Microstructure and Processing, 302 (2001) 37-45.
- [4] I. Polmear, Light Alloys, Fourth ed., Butterworth-Heinemann, United kingdom, 2005.
- [5] S. Barroso, J. Ibáñez, Introducción al conocimiento de materiales, UNED, 2002.
- [6] Kulekci, M.K., Magnesium and its alloys applications in automotive industry. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 39 (2008) 851–865.
- [7] B.L. Mordike, T. Ebert, Magnesium Properties —applications — potential, Materials Science and Engineering A302 (2001) 37–45.
- [8] M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias, Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review, Biomaterials 27 ,9 (2006) 1728–1734.
- [9] S. Guan, J. Hu, L. Wang, S. Zhu, H. Wang, J. Wang et al., Mg Alloys Development and Surface Modification for Biomedical Application, Frank Czerwinski editor, Magnesium Alloys -Corrosion and Surface Treatments (2009) 109-152.
- [10] J. Huot, G. Liang, R. Schulz. Mechanically alloyed metal hydride systems, Applied Physics A72 (2001) 187.

- [11] Q.A. Zhang, D.D. Liu, Q.Q. Wang, F. Fang, D.L. Sun, L.Z. Ouyangc, M. Zhuc, Superior hydrogen storage kinetics of $Mg_{12}YNi$ alloy with a long-period stacking ordered phase. *Scripta Materialia* 65 (2011) 233-236.
- [12] J. Villate Orive, *Deformación plástica de los metales*, Laboratorios de ensayos e investigación industrial (1964).
- [13] M.M. Avedesian, H. Baker. *Magnesium and magnesium alloys*. ASM Specialty Handbook (1999).
- [14] G.L. Makar, J. Kruger, Corrosion of magnesium, *International Materials Reviews*, 38 (1993) 138-153.
- [15] M.O. Pekguleryuz, *Creep Resistant Magnesium Alloys for Powertrain Applications*, *Magnesium: Proceedings of the 6th International Conference Magnesium Alloys and Their Applications*, 2004.
- [16] B.L. Mordike, Creep-resistant magnesium alloys, *Materials Science and Engineering A* 324 (2002) 103.
- [17] C.J. Bettles, M.A. Gibson, Microstructural design for enhanced elevated temperature properties in sand-castable Magnesium Alloys, *Advanced Engineering Materials* 5(2003)859.
- [18] A.A. Luo, Recent magnesium alloy development for elevated temperature applications, *International Materials Reviews* 49 (2004) 13.
- [19] K.U. Kainer, Y. Huang, H. Dieringa, N. Hort, Status of the Development of Creep Resistant Magnesium Materials for Automotive Applications, *Materials Science Forum*, 73 (2010) 638-642.

- [20] A. Singh, M. Nakamura, M. Watanabe, A. Kato, A.P. Tsai, Quasicrystal strengthened Mg–Zn–Y alloys by extrusion, *Scripta Materialia* 49 (2003) 417–422.
- [21] M. Suzuki, T. Kimura, J. Koike, K. Maruyama, Strengthening effect of Zn in heat resistant Mg–Y–Zn solid solution alloys, *Scripta Materialia* 48 (2003) 997–1002.
- [22] A. Singh, M. Watanabe, A. Kato, A.P. Tsai, Microstructure and strength of quasicrystal containing extruded Mg–Zn–Y alloys for elevated temperature application, *Materials Science and Engineering A* 385 (2004) 382–396.
- [23] A. Müller, G. Garcés, P. Pérez, P. Adeva, Grain refinement of Mg–Zn–Y alloy reinforced by an icosahedral quasicrystalline phase by severe hot rolling, *Journal of Alloys and Compounds* 443 (2007) L1–L5.
- [24] S. Yoshimoto, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Microstructure and Mechanical Properties of Extruded Mg–Zn–Y Alloys with 14H Long Period Ordered Structure, *Materials Transactions*, Vol. 47, 4 (2006) 959–965.
- [25] G. Garcés, A. Müller, E. Oñorbe, P. Pérez, P. Adeva, Effect of hot forging on the microstructure and mechanical properties of Mg–Zn–Y alloy, *Journal of materials processing technology* 206 (2008) 99–105.
- [26] J. Yang et al., Microstructure and mechanical properties of Mg–4.5Zn–xNd ($x = 0, 1$ and 2 , wt%) alloys, *Materials Science and Engineering A* 479 (2008) 339–344.
- [27] G. Yuan, Y. Liu, C. Lu, Effect of quasicrystal and Laves phases on strength and ductility of as-extruded and heat treated Mg–Zn–Gd-based alloys, *Materials Science and Engineering A* 472 (2008) 75–82.

- [28] G.Yuan, Y.Liu, W.Ding, C.Lu, Effects of extrusion on the microstructure and mechanical properties of Mg–Zn–Gd alloy reinforced with quasicrystalline particles, *Materials Science and Engineering A* 474 (2008) 348–354.
- [29] P. Pérez, S. González, G. Garcés, G. Caruana, P. Adeva, High-strength extruded Mg₉₆Ni₂Y₁RE₁ alloy exhibiting superplastic behavior, *Materials Science and Engineering A* 485 (2008) 194–199.
- [30] E. Mora, G. Garcés, E. Oñorbe, P. Pérez, P. Adeva, High-strength Mg–Zn–Y alloys produced by powder metallurgy, *Scripta Materialia* 60 (2009) 776–779.
- [31] K. Hagihara et al., Effect of long-period stacking ordered phase on mechanical properties of Mg₉₇Zn₁Y₂ extruded alloy, *Acta Materialia* 58 (2010) 6282–6293.
- [32] P. Pérez, G. Garcés, P. Adeva, Microstructure and mechanical properties of a rapidly solidified Mg_{94.5}Zn₂Y_{1.5}LaMM_{1.5}Mn_{0.5} alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 491 (2010) 192–199.
- [33] L. Qi-Chi, Z. Zhi-qiang, S. Zhi-wen, C. Jian-zhong, X. Yi, Microstructures and mechanical properties of Mg-2%Zn-0.4%RE alloys, *Transactions of Nonferrous Metal Society of China* 20(2010) 352-356.
- [34] S. Zhen-guo, N. Xiao-dong, A. Jian, L. Guang-yu, Tensile properties of hot rolled Mg₉₇Zn₁Y₂ alloy sheets at elevated temperatures, *Transactions of Nonferrous Metal Society of China* 20 (2010) 43-46.
- [35] T. Zhou, H. Xia, Z. H. Chen, Effect of Ce on microstructures and mechanical properties of rapidly solidified Mg–Zn alloy, *Materials Science and Technology* 27 ,7(2011) 1198-1205.

- [36] C. Bin, L. Chen, L. Dongliang, Z. Xiaoqin, Characterization of microstructure in high strength Mg96Y3Zn1 alloy processed by extrusion and equal channel angular pressing, *Journal of Rare Earths*. 29, 9 (2011) 902.
- [37] A. Singh, H. Somekawa, T. Mukai, High temperature processing of Mg–Zn–Y alloys containing quasicrystal phase for high strength, *Materials Science and Engineering A* 528 (2011) 6647–6651.
- [38] A. Singh, Y. Osawa, H. Somekawa, T. Mukai, Ultra-fine grain size and isotropic very high strength by direct extrusion of chill-cast Mg–Zn–Y alloys containing quasicrystal phase, *Scripta Materialia* 64 (2011) 661–664.
- [39] G. Garcés, E. Oñorbe, F. Dobes, P. Pérez, J.M. Antoranz, P. Adeva, Effect of microstructure on creep behaviour of cast Mg97Y2Zn1 (at.%) alloy, *Materials Science and Engineering A* 539 (2012) 48–55.
- [40] P. Pérez, J. Medina, G. Garcés, P. Adeva, Influence of Y/CeMM ratio on the microstructure and mechanical properties of Mg95Zn2(Y,CeMM)3 alloys, *Intermetallics* 31 (2012) 196–201.
- [41] S. González, G. Garcés, P. Adeva, P. Pérez, Influence of processing route on microstructure and mechanical properties of two Mg–Ni–Y–RE alloys, *Materials Characterization* 64 (2012) 53–61.
- [42] G. Garces, M.A. Muñoz-Morris, D.G. Morris, P. Perez, P. Adeva, Optimization of strength by microstructural refinement of MgY2Zn1 alloy during extrusion and ECAP processing, *Materials Science and Engineering A* 614 (2014) 96–105.
- [43] N.G. Ross, M.R. Barnett, A.G. Beer, Effect of alloying and extrusion temperature on the microstructure and mechanical properties of Mg–Zn and Mg–Zn–RE alloys, *Materials Science and Engineering A* 619 (2014) 238–246.

- [44] Q. Wang, K. Liu, Z. Wang, S. Li, W. Du, Microstructure, texture and mechanical properties of as-extruded Mg–Zn–Er alloys containing W-phase, *Journal of Alloys and Compounds* 602 (2014) 32–39.
- [45] L. Liu, X. Chen , F. Pan, Z. Wang, W. Liu, P. Cao , T. Yan ,X. Xu, Effect of Y and Ce additions on microstructure and mechanical properties of Mg–Zn–Zr alloys, *Materials Science and Engineering A* 644 (2015)247–253.
- [46] F. Lu et al., Enhanced mechanical properties and rolling formability of fine-grained Mg–Gd–Zn–Zr alloy produced by equal-channel angular pressing, *Journal of Alloys and Compounds* 643 (2015) 28–33.
- [47] L.B. Tong, Q.X. Zhang , Z.H. Jiang , J. Meng , H.J. Zhang, Enhanced mechanical properties of extruded Mg–Y–Zn alloy fabricated via low-strain rolling, *Materials Science and Engineering A* 620 (2015) 483–489.
- [48] J. Li, Z. He, P. Fu, Y. Wu, L. Peng, W. Ding, Heat treatment and mechanical properties of a high-strength cast Mg–Gd–Zn alloy, *Materials Science and Engineering A* 651 (2016) 745–752.
- [49] K.H. Kuo, Salient features of quasicrystals, *Materials Chemistry and Physics* 39 (1994) 1-11.
- [50] D. Shechtman , I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry, *Physical Review* 53 ,20 (1984) 1951-1954.
- [51] N.K, Mukhopadhyay, G.N.Subbanna, S. Ranganathan , K.Chatopadhyay, An electron microscopic study of quasicrystals in a quaternary alloy $Mg_{32}(Al,Zn,Cu)_{49}$, *Scripta Metallurgica* 20 (1986) 525-528.

- [52] G.V.S.Sastry, V.V.Rao, P.Ramachandrarao ,T.R.Anantharaman, A new quasicrystalline phase in rapidly solidified Mg₄CuAl₆, Scripta Metallurgica 20 (1986) 191-193.
- [53] LUO Zhiping, ZHANG Shaoqing, TANG Yali, and ZHAO Dongshan, Quasicrystals in as-cast Mg-Zn-RE alloys, Scripta Metallurgica 28 (1993) 1513-1518.
- [54] Y L.Tang, D.S. Zhao, Z P. Luo, N-F.Shen and S.Q Zhang, Morphology and the structure of quasicrystal phase in as-cast and melt-spun Mg-Zn-Y-Zr alloys, Scripta Metallurgica 29 (1993) 955-958.
- [55] Z.P. Luo, S.Q. Zhang, Y.L. Tang, D.S. Zhao, On the stable quasicrystals in slowly cooled Mg-Zn-Y alloys, Scripta Metallurgica 32 (1995) 1411-1416.
- [56] J.Y Lee, D.H. Kim, H.K.Lim, D.H.Kim, Effects of Zn/Y ratio on microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Y alloys, Materials Letters 59 (2005) 3801-3805.
- [57] D.K. Xu, L. Liu, Y.B. Xu, E.H. Han, The influence of element Y on the mechanical properties of the as-extruded Mg-Zn-Y-Zr alloys, Journal of Alloys and Compounds 426 (2006) 155–161.
- [58] D.K. Xu , W.N. Tang , L. Liu, Y.B. Xu, E.H. Han, Effect of Y concentration on the microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-Zn-Y-Zr alloys, Journal of Alloys and Compounds 432 (2007) 129–134.
- [59] D.K. Xu, E. Han, L. Liu, Y.B. Xu, Influence of Higher Zn/Y Ratio on the Microstructure and Mechanical Properties of Mg-Zn-Y-Zr Alloys, Metallurgical and materials transactions 40A (2009) 1727-1740.
- [60] S. Luo, A. Tang, F. Pan, K. Song, W. Wang, Effect of mole ratio of Y to Zn on phase constituent of Mg-Zn-Zr-Y alloys, Transactions of Nonferrous Metal Society of China 21 (2011) 795-800.

- [61] Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue, T. Masumoto, Rapidly Solidified powder Metallurgy Mg97Zn1Y2 with excellent Tensile Strength above 600MPa, *Materials Transactions* 42 (2001) 1172-1176.
- [62] R.G. Li, H.J. Zhang, G.Y. Fu, Microstructure and mechanical properties of extruded Mg96Zn1Y3 alloy, *Materials Characterization* 98 (2014) 107–112.
- [63] J.M. Dubois, P. Plandoux, E. Belin-Ferre, N. Tamura, D.J. Srodelet, *Proceedings of the Sixth International Conference on Quasicrystals*, World Scientific, Singapore (1997) 733.
- [64] D.H. Bae, M.H. Lee, K.T. Kim, W.T. Kim, D.H. Kim, Application of quasicrystalline particles as a strengthening phase in Mg-Zn-Y alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 342 (2002) 445–450.
- [65] I.J. Kim, D.H. Bae, D.H. Kim , Precipitates in a Mg-Zn-Y alloy reinforced by an icosahedral quasicrystalline phase, *Materials Science and Engineering A359* (2003) 313-318.
- [66] Y. Zhang, X. Zeng, L. Liu, C. Lu, H. Zhou, Q. Li, et al., Effects of yttrium on microstructure and mechanical properties of hot-extruded Mg-Zn-Y-Zr alloys, *Materials Science and Engineering A* 373 (2004) 320–327.
- [67] J. Wang, S. Gao, P. Song, X. Huang, Z. Shi, F. Pan, Effects of phase composition on the mechanical properties and damping capacities of as-extruded Mg–Zn–Y–Zr alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 8567–8572.
- [68] F. Smith, The isothermal growth of manganese precipitates in a binary magnesium alloys, *Acta Metallurgica* 15(1967) 1867-1873.

- [69] S.A. Khana, Y. Miyashita, Y. Mutoh, Z. B. Sajuri, Influence of Mn content on mechanical properties and fatigue behavior of extruded Mg alloys, *Materials Science and Engineering A* 420 (2006) 315–321.
- [70] W. Diqing et al., Effect of Mn on damping capacities, mechanical properties, and corrosion behaviour of high damping Mg–3wt.%Ni based alloy, *Materials Science and Engineering A* 494 (2008) 139–142
- [71] J.D. Robson, D.T. Henry, B. Davis, Particle effects on recrystallization in magnesium–manganese alloys: Particle pinning, *Materials Science and Engineering A* 528 (2011) 4239–4247.
- [72] X. Guo, D. Shechtman, Extruded High-Strength Solid Materials Based on Magnesium with Zinc, Yttrium, and Cerium Additives, *Proceedings of the third Russian-Israeli bi-national workshop* 2004.
- [73] D.F. Zhang, F.Qi, W.Lan, G.L. Shi, X.B. Zhao, Effects of Ce addition on microstructure and mechanical properties of Mg–6Zn–1Mn alloy, *Transactions of Nonferrous Metal Society of China* 21 (2011) 703–710.
- [74] T. Zhou, Z. Chen, M. Yang, J. Hu, H. Xia, Investigation on microstructure characterization and property of rapidly solidified Mg–Zn–Ca–Ce–La alloys, *Materials Characterization* 63 (2012) 77–82.
- [75] H. Yu, Y.M. Kim, B.S. You, H.S. Yu, S.H. Park, Effects of cerium addition on the microstructure, mechanical properties and hot workability of ZK60 alloy, *Materials Science and Engineering A* 559 (2013) 798–807.
- [76] A. Finkel, L. Shepeleva, M. Bamberger, E. Rabkin, The effect of exposure to elevated temperatures on the microstructure and hardness of Mg–Ca–Zn alloy, *Magnesium Technology* 2002
- [77] X. Gao, S.M. Zhu, B.C. Muddle, J.F. Nie, Precipitation-hardened Mg–Ca–Zn alloys with superior creep resistance, *Scripta Materialia* 53 (2005) 1321–1326.

- [78] L. Geng, B.P. Zhang, A.B. Li, C.C. Dong, Microstructure and mechanical properties of Mg–4.0Zn–0.5Ca alloy, *Materials Letters* 63 (2009) 557–559.
- [79] M. Yang, L.Cheng, F.Pan, Effects of calcium addition on as-cast microstructure and mechanical properties of Mg-5Zn-5Sn alloy, *Transactions of Nonferrous Metal Society of China* 20 (2010) 769-775.
- [80] Y. Chen, H.L. Liu, R. Ye, G. Liu, Effects of the addition of Ca and Sb on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium, *Materials Science and Engineering A* 587 (2013) 262–267.
- [81] Q. Wen, K.K. Deng, J. Shi, B. Zhang, W. Liang, Effect of Ca addition on the microstructure and tensile properties of Mg–4.0Zn–2.0Gd alloys, *Materials Science and Engineering A* 609 (2014) 1–6.
- [82] B.P. Zhang, L. Geng,* L.J. Huang, X.X. Zhang and C.C. Dong, Enhanced mechanical properties in fine-grained Mg–1.0Zn–0.5Ca alloys prepared by extrusion at different temperatures, *Scripta Materialia* 63 (2010) 1024–1027.
- [83] B. Zhang*, Y. Wang, L. Geng, C. Lu, Effects of calcium on texture and mechanical properties of hot-extruded Mg–Zn–Ca alloys, *Materials Science and Engineering A* 539 (2012) 56–60.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS Y METODOLOGÍA

2. OBJETIVOS Y METODOLOGÍA.

El principal objetivo de este trabajo ha consistido en el desarrollo y caracterización de nuevas aleaciones de magnesio de alta resistencia, que se mantenga hasta temperaturas del orden de 200 °C, con buen comportamiento a fluencia, para su posible empleo en la fabricación de componentes estructurales, principalmente para el sector del transporte.

El estudio se ha llevado a cabo en una aleación del sistema ternario Mg-Zn-Y reforzada con la fase cuasicristalina I. Como se comentó en la Introducción, esta fase proporciona un importante refuerzo a la matriz de magnesio anclando las dislocaciones y las fronteras de grano. Igualmente, debido a su especial geometría, las partículas de Fase I forman intercaras muy resistentes con la matriz de magnesio, que confieren al material la capacidad de alcanzar grandes alargamientos sin la generación de cavidades. Además, su baja energía interfacial impide su crecimiento a elevadas temperaturas, estabilizando la microestructura de la aleación.

La composición de la aleación estudiada, en porcentaje en masa, es Mg-6Zn-1Y (% masa), cuya composición fue seleccionada en un estudio previo realizado por el Grupo de Investigación en el que se ha llevado a cabo el trabajo de Tesis Doctoral. Esta aleación de elevada resistencia mecánica con elevada ductilidad a temperatura ambiente presenta una pérdida importante de resistencia a partir de 100 °C. Dos estrategias se plantearon para superar este inconveniente: i) actuar sobre la composición, mediante la adición de pequeñas cantidades de un cuarto elemento con capacidad para formar fases reforzantes, y ii) controlar la microestructura mediante procesado.

Tras un estudio previo realizado en cintas solidificadas rápidamente (Proyecto fin de Máster) se seleccionaron como elementos aleantes el calcio, el manganeso y el cerio mischmetal y la concentración óptima resultó ser de aproximadamente 0.5 % en atómico.

Por lo tanto, esta memoria comprende el estudio de la aleación ternaria Mg-6Zn-1Y y el de las aleaciones cuaternarias: Mg-6Zn-1Y-1Mn, Mg-6Zn-1Y-3.5CeMM y Mg-6Zn-1Y-1Ca.

Las aleaciones se fabricaron en el CENIM mediante fusión y colada y la microestructura se optimizó mediante su posterior extrusión a diferentes temperaturas.

Con el fin de alcanzar los objetivos propuestos, en primer lugar, se ha realizado la caracterización microestructural, tanto de las aleaciones en el estado de colada como tras la extrusión a diferentes temperaturas. En segundo lugar, el comportamiento mecánico se ha estudiado en un amplio intervalo de temperaturas y velocidades de deformación. Se han analizado en detalle los posibles mecanismos de reforzamiento que contribuyen a aumentar el límite elástico a temperatura ambiente de cada una de las aleaciones. Igualmente se han estudiado los mecanismos de deformación que intervienen a intermedias y elevadas temperaturas así como la influencia de la temperatura de extrusión en las propiedades mecánicas. El establecimiento de una correlación entre la microestructura y las propiedades mecánicas de cada aleación ha permitido además obtener un conocimiento básico aplicable para el diseño futuro de nuevas aleaciones de magnesio.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 FABRICACIÓN DE ALEACIONES

Las aleaciones objeto de estudio en este trabajo de tesis fueron fabricadas mediante técnicas convencionales de fusión y colada, que en una segunda etapa fueron extruidas a diferentes temperaturas. Las composiciones nominales, expresadas tanto en porcentaje en masa como en porcentaje atómico, se presentan en la Tabla 3.1. La designación de las aleaciones ha considerado el elemento añadido así como el porcentaje nominal en masa de dicho elemento en cada aleación. Es preciso reseñar que el término MM designa al mischmetal, que se define como una mezcla de tierras raras. En este estudio, el mischmetal utilizado estuvo enriquecido en cerio, con cantidades menores de otras tierras raras. Su composición fue: 51.88 % de Ce (% masa), 26.50 % de La, 5.22 % de Pr y 16.40 % de Nd.

Tabla 3.1: Designación de las aleaciones objeto de estudio con sus correspondientes composiciones nominales, expresadas tanto en porcentaje en masa como atómico.

Aleación	%masa	% atómico
6-1	93Mg-6Zn-1Y	$Mg_{97.4}Zn_{2.3}Y_{0.3}$
Mn1	92Mg-6Zn-1Y-1Mn	$Mg_{96.9}Zn_{2.3}Y_{0.3}Mn_{0.5}$
Ca1	92Mg-6Zn-1Y-1Ca	$Mg_{96.8}Zn_{2.3}Y_{0.3}Ca_{0.6}$
CeMM3.5	89.5Mg-6Zn-1Y-3.5CeMM	$Mg_{96.8}Zn_{2.3}Y_{0.3}CeMM_{0.6}$

En primer lugar se preparó la aleación ternaria Mg-6Zn-1Y (% masa) en las instalaciones del CENIM empleando un horno de resistencia. Primeramente, se fundió el magnesio puro (99.95 % de pureza) utilizando un flux de cobertura (Magrex 60 de Foseco S.A) para minimizar la oxidación del caldo y evitar a su vez la ignición. A continuación se añadió el cinc (99.99 % de pureza). Una vez disuelto se agregó la cantidad adecuada de itrio, en forma de aleación madre Mg-22%Y. El caldo se mantuvo a una temperatura de 750 °C durante 20 minutos para su homogeneización,

posteriormente se coló en coquillas cilíndricas de acero de 45 mm de diámetro y se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente.

Las aleaciones cuaternarias se prepararon en el Instituto Tecnológico de Austria (Austrian Institute of Technology) siguiendo el mismo procedimiento de fusión y colada descrito previamente. Partiendo de la aleación ternaria Mg-6Zn-1Y (% masa) procesada en el CENIM, se añadieron las cantidades necesarias de cada elemento, un 1 % en masa de calcio y manganeso y un 3.5 % en masa de cerio mischmetal que suponen alrededor de un 0.5 % en atómico de cada elemento adicionado, hasta conseguir la composición deseada para cada aleación. En la Tabla 3.2 se recogen las composiciones químicas (% en masa) de las aleaciones determinadas mediante micro fluorescencia de rayos X.

Tabla 3.2: Composición química de las aleaciones expresadas en porcentaje en masa.

Aleación	Mg	Zn	Y	Mn	Ca	CeMM
6-1	93.0	6.0	1.0	-	-	-
Mn1	90.6	7.4	1.0	1.0	-	-
Ca1	92.0	6.3	0.9	-	0.8	-
CeMM3.5	89.5	6.6	1.0	-	-	2.9

Con el fin de eliminar la estructura de colada y conseguir condiciones microestructurales similares y reproducibles para los cuatro materiales a estudiar que permitan comparar su comportamiento, las barras coladas se procesaron termomecánicamente mediante extrusión. La temperatura de extrusión es un parámetro fundamental que determina la microestructura final y por ende el comportamiento mecánico del material. Conseguir tamaños de grano finos requiere emplear una temperatura de extrusión lo más baja posible, que además contribuye a disminuir el consumo energético del proceso.

La extrusión de las aleaciones se realizó en la prensa de extrusión del Departamento de Metalurgia Física del CENIM (Figura 3.1), prensa horizontal con capacidad de alcanzar una presión máxima de 1900 MPa a velocidades de extrusión entre 0.3 y 12 mms^{-1} y 500°C como máxima temperatura de trabajo. Las barras coladas se mecanizaron a un diámetro de 41 mm que es la dimensión del contenedor de la prensa. Tanto el cilindro de la aleación como la matriz de la extrusora se calentaron durante aproximadamente 30 minutos a la temperatura de extrusión. El proceso de extrusión se realizó a una velocidad de 0.5 mms^{-1} y con una relación de extrusión de 18:1. Con el fin de minimizar la fricción entre el cilindro y las paredes del contenedor, éstas se lubricaron con Loctite 8008.

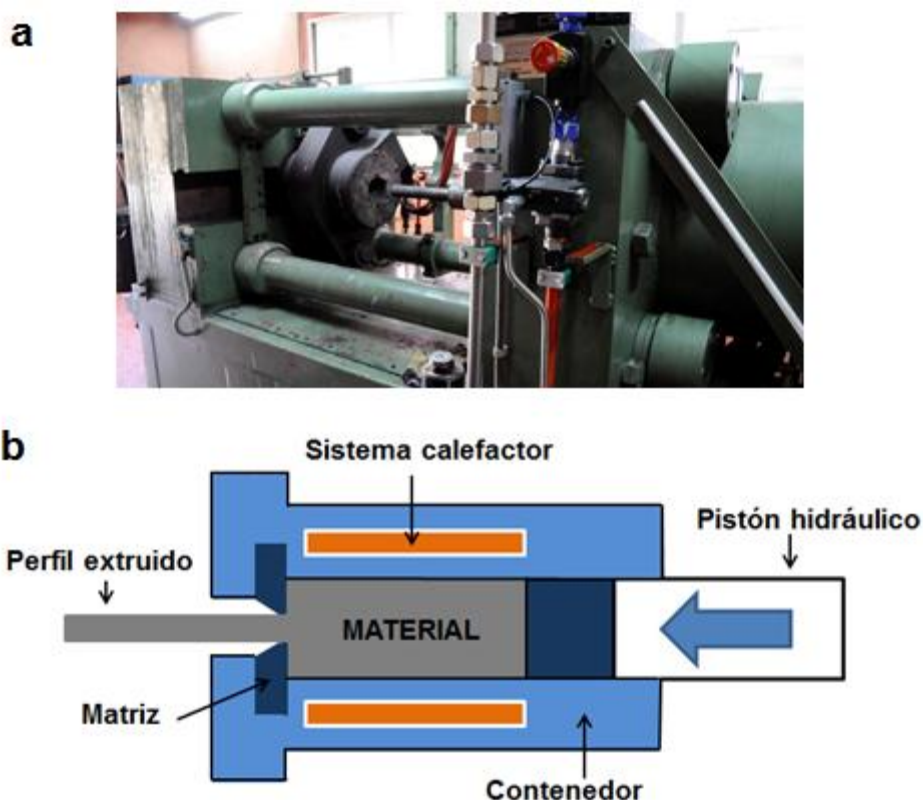


Figura 3.1: (a) Prensa de extrusión instalada en el CENIM y (b) Esquema de la extrusora.

La temperatura mínima de extrusión empleada fue de 300 °C, no pudiendo utilizarse temperaturas más bajas, debido a que las presiones requeridas superaban los límites de la prensa (consultar Tabla 3.3). Con fines comparativos y con el propósito de determinar el efecto de la temperatura de procesado en las propiedades mecánicas de los materiales, las aleaciones cuaternarias se extruyeron también a 400 °C. La aleación con adición de calcio, no pudo extruirse a dicha temperatura dado que presentó fases estables solo hasta 385-390 °C.

Tabla 3.3: Parámetros de extrusión de las aleaciones estudiadas.

Aleación	Temperatura (°C)	Presión (MPa)
6-1	300	930
Mn1	300	1110
Mn1	400	638
Ca1	300	1755
CeMM3.5	300	1264
CeMM3.5	400	688

3.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

La caracterización microestructural de las aleaciones en el estado de colada y tras la extrusión a diferentes temperaturas, se realizó combinando diferentes técnicas: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Óptica (MO), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y de Transmisión (MET), Microanálisis por Dispersión de Energía (EDS), Técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD), análisis cuantitativo de imagen. Además, se emplearon técnicas calorimétricas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), tanto con un equipo convencional y como en un equipo adaptado para realizar medidas in-situ DSC simultáneas con la adquisición de los diagramas de difracción sincrotrón. El compendio de todas estas medidas permitió obtener una visión completa de la microestructura inicial de los materiales de colada y seguir su evolución

durante el procesado mediante el estudio de la fracción en volumen, naturaleza, morfología, tamaño y estabilidad de las fases presentes y la determinación del tamaño de grano y textura.

3.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los estudios por DRX se realizaron en un difractómetro Siemens D5000 equipado con un anillo Euler empleando un cátodo de cobre que proporciona una radiación monocromática (línea $K\alpha$) con una longitud de onda de 0.15406 nm (Figura 3.2) y en un difractómetro Bruker AXS D8 provisto de un cátodo de cobalto que proporciona una radiación de longitud de onda de 0.17889 nm.

Esta técnica se empleó, no solamente, para identificar las fases presentes comparando los espectros de difracción experimentales con los patrones que recoge la base de datos del JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) que contiene catalogadas todas las fases conocidas, sino también para determinar la textura de las barras extruidas mediante la representación de las figuras de polos calculadas correspondientes al plano basal $\{0001\}$ y al plano prismático $\{10\bar{1}0\}$.



Figura 3.2: Difractómetro de rayos X, Siemens D5000.

La preparación metalográfica de las muestras para DRX se llevó a cabo siguiendo el procedimiento convencional que incluye los siguientes pasos:

- Embutición en baquelita
- Desbaste en papel esmerilado hasta FEPA 1200
- Pulido con una suspensión de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0.3 μm)
- Pulido con una suspensión de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0.1 μm)
- Pulido con una suspensión de sílice coloidal (0.05 μm)
- Limpieza ultrasónica en un baño de alcohol

3.2.2 Microscopía

Los estudios de MO, MEB y MET se realizaron íntegramente en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del Departamento de Metalurgia Física del CENIM.

La observación mediante Microscopía Óptica de las aleaciones coladas y extruidas se realizó con un microscopio óptico Olympus BH-2 equipado con una cámara digital de adquisición de imagen (Figura 3.3a). Esta técnica permitió visualizar cómo se distribuyen las segundas fases en la matriz de magnesio y caracterizar la morfología, tamaño, y fracción en volumen de las áreas sin recrystalizar.

La Microscopía Electrónica de Barrido se realizó en un equipo Hitachi S-4800 (Figura 3.3b), con filamento de emisión de campo, tipo cátodo frío, equipado con detectores de electrones secundarios, retrodispersados, transmitidos y rayos X y dotado de un sistema de microanálisis por Dispersión de Energía de la marca Oxford. Las imágenes de electrones retrodispersados se emplearon para caracterizar cualitativamente las fases y su morfología, determinar su fracción en volumen mediante el empleo del software Óptimas y calcular el tamaño de grano de las diferentes

aleaciones, tomando 10 campos al azar para cada aleación y empleando el software Sigma Scan Pro para su análisis. Los microanálisis, realizados a 15 keV para minimizar el efecto matriz, permitieron conocer de forma semicuantitativa la composición de cada una de las fases presentes en las aleaciones. El estudio de las superficies de fractura de las muestras ensayadas a tracción a temperatura ambiente se llevó a cabo mediante su observación con electrones secundarios y retrodispersados.

Finalmente, la Microscopía Electrónica de transmisión se realizó en un Jeol JEM 2010 (Figura 3.3c), Microscopio de Transmisión Analítico operando a 200 KeV con sistema de microanálisis por dispersión de energía. Esta técnica se empleó para el estudio y caracterización de los precipitados, que no pudieron ser estudiados por MEB por su reducido tamaño así como para determinar la estructura cristalina de las diferentes fases. Se midieron al menos 500 precipitados por cada aleación tomando 5 campos al azar.

La preparación metalográfica de las muestras para su observación al MO y MEB consistió en su embutición en baquelita y posterior pulido, siguiendo el mismo procedimiento utilizado para la preparación de muestras para DRX. Las fronteras de grano se revelaron mediante ataque químico consistente en una mezcla de 0.5 g de ácido pícrico, 0.5 ml de ácido acético, 25 ml de etanol y 1 ml de agua.

Las muestras para estudio al MET fueron preparadas a partir de las secciones transversales y longitudinales de las diferentes barras extruidas. Se prepararon discos de 3 mm de diámetro mediante corte por abrasión en un equipo South Bay Technology, Modelo 350. Posteriormente, los discos se desbastaron con papel esmerilado de FEPA 2000 con el fin de rebajar su espesor hasta 200-300 μm . El adelgazamiento final se realizó mediante electropulido, en un equipo Struers de doble chorro, empleando como reactivo una solución del 25 % de ácido nítrico en metanol con

condiciones de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 20 V. Debido a que el magnesio y sus aleaciones son altamente reactivas, la capa generada durante el electropulido se eliminó justo en el momento previo a su observación mediante adelgazamiento iónico empleando un equipo de doble haz de la marca Fischione. Para minimizar, en lo posible, el daño, el adelgazamiento se realizó a baja temperatura (-75°C) empleando un voltaje de 5 kV y un ángulo de inclinación de 15° durante las 2 primeras horas y, seguidamente, acabar con un ángulo de 8° durante una hora.

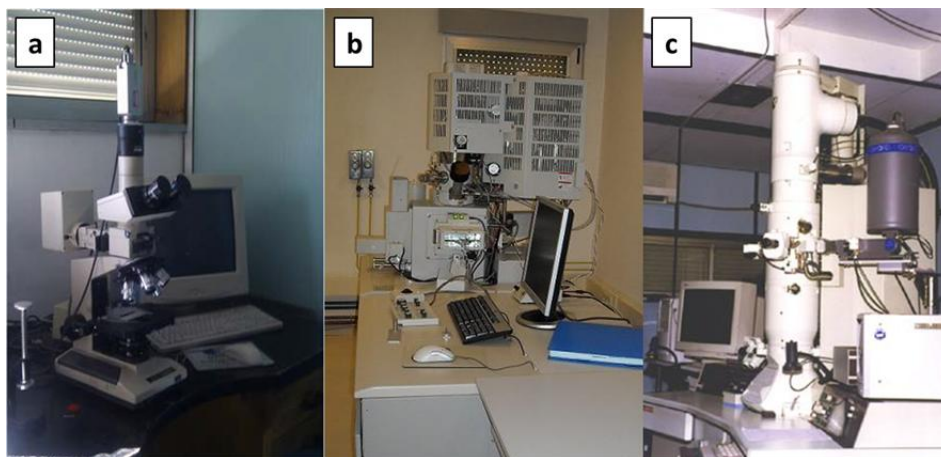


Figura 3.3: (a) Microscopio Óptico Olympus BH-2, (b) Microscopio Electrónico de Barrido HITACHI S-4800 y (c) Microscopio Electrónico de Transmisión Jeol JEM 2010.

3.2.3 Difracción de electrones retrodispersados

La técnica EBSD (Electron Back-Scattering Diffraction) empleada en este trabajo, está acoplada al microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM 6500F. La adquisición y análisis de datos se realizó mediante el software Channel 5. Esta técnica se basa en el análisis de los diagramas de difracción de electrones retrodispersados, conocidos como diagramas de bandas de Kikuchi, que son característicos de la estructura cristalina y de la orientación de la región de la muestra donde se ha generado. La formación de estos diagramas tiene lugar por la dispersión inelástica de una fracción de electrones incidentes por los átomos que constituyen el material.

Aquellos electrones dispersados que no han perdido prácticamente nada de energía forman una fuente divergente de electrones en áreas muy próximas a la superficie de la muestra. Entre estos últimos, aquellos que incidieron en planos atómicos de la muestra satisfaciendo la ley de Bragg son difractados y forman un par de conos correspondiente a cada plano difractante que al alcanzar la pantalla de fósforo forman pares de líneas rectas denominadas líneas de Kikuchi (ver Figura 3.4). Las líneas generadas por la difracción de todos los planos que difractan constituyen el diagrama de Kikuchi, único para cada fase y orientación del grano en el espacio.

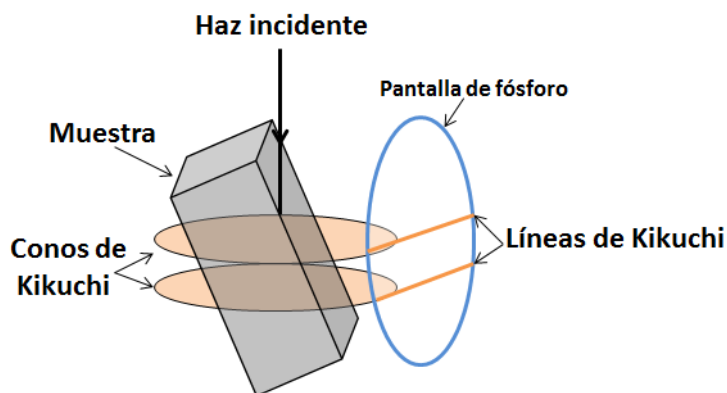


Figura 3.4: Esquema de la formación de líneas de Kikuchi en EBSD.

Los estudios se llevaron a cabo a una tensión de aceleración de 15 keV y con una longitud de paso comprendida entre 0.2 y 0.3 μm . Los mapas obtenidos representan el mapa de orientaciones cristalográficas (OIM) tomado en la sección longitudinal de la muestra y paralelo a la dirección de extrusión y proporciona información sobre la orientación de cada grano analizado. La figura inversa de polos (FIP) representa la orientación cristalográfica de la red HCP respecto al plano normal de la muestra. Los diferentes colores distinguen las distintas orientaciones cristalográficas mientras que las áreas negras corresponden a las segundas fases y regiones que no han podido ser indexadas mediante un patrón de difracción. Las fronteras con desorientación mayor a 10° (frontera de alto ángulo) y las fronteras con desorientaciones comprendidas entre 2 y 10° (bajo

ángulo), se representaron como líneas negras y blancas, respectivamente (Figura 3.5). Igualmente, se representaron las figuras de polos correspondientes al plano basal y a los planos prismáticos con su correspondiente escala de intensidades, siendo las zonas en rojo la orientación más habitual para un plano dado.

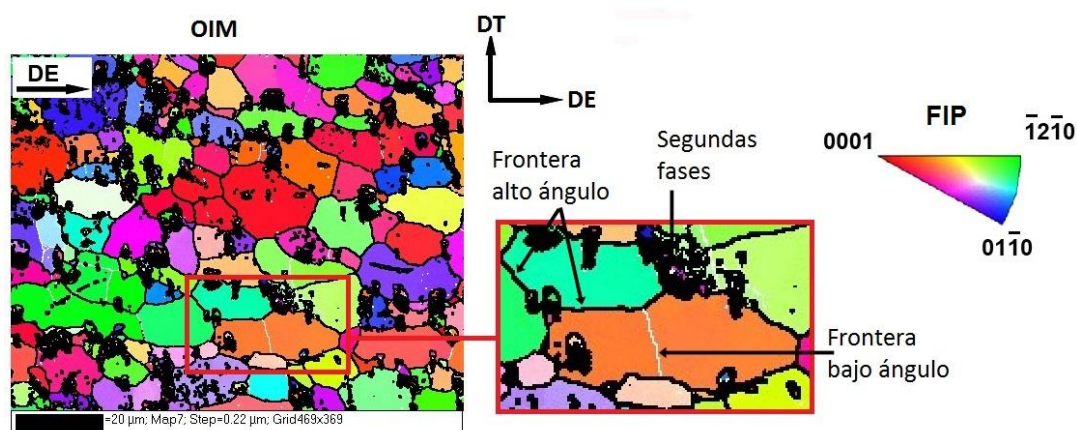


Figura 3.5: Mapa EBSD y FIP.

En el caso de muestras ensayadas a diferentes temperaturas se determinaron los mapas de distribución del factor de Schmid (FS) en el plano basal, correspondiente al plano de deslizamiento más probable en la red HCP, y en los planos prismáticos y piramidales. Los diferentes colores distinguen valores distintos del FS de acuerdo con la escala de intensidades, correspondiendo los más oscuros a los factores de Schmid más bajos (próximos a cero), y los más claros a los valores cercanos a 0.5. Asimismo, las segundas fases y regiones que no han podido ser indexadas mediante un patrón de difracción aparecen coloreadas en gris.

Puesto que los electrones que contribuyen a la formación de los diagramas de difracción provienen de los primeros nanómetros bajo la superficie de la muestra, la preparación de muestras para obtener buenos diagramas requiere una superficie limpia, plana y libre de distorsiones mecánicas. Por ello la preparación metalográfica de las muestras constituyó una

etapa crítica que se llevó a cabo mediante pulido mecánico, según el procedimiento comentado con anterioridad, seguido de un ataque químico con una solución de 2 ml de HNO_3 , 7 ml de ácido acético, 10 ml de agua y 30 ml de etanol.

3.2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y radiación sincrotrón

Analizar la estabilidad térmica de un material y caracterizar las transformaciones microestructurales que pueden suceder durante su calentamiento es primordial a la hora de escoger los parámetros de procesamiento y determinar la temperatura de servicio de aquellos materiales con potenciales aplicaciones industriales. Por esta razón se efectuó un estudio detallado de la estabilidad térmica de las aleaciones en estado de colada mediante DSC. El estudio se llevó a cabo en un equipo convencional y en combinación con medidas de difracción con radiación sincrotrón a través de ensayos in-situ. La combinación de ambas técnicas presenta la ventaja adicional de registrar las transformaciones que se producen durante el calentamiento y asociar los cambios con las fases existentes en cada momento, de acuerdo con la información recogida en los patrones de difracción de rayos X de alta energía (HEDRX). Los ensayos de DSC convencionales se llevaron a cabo con un equipo Setaram SETSYS evolution, disponible en el CENIM.

Los ensayos se realizaron desde temperatura ambiente hasta 650 °C a una velocidad de 20 °C/min, empleando crisoles de alúmina de 40 ml de capacidad y utilizando como muestra de referencia un crisol vacío.

Los experimentos de difracción de radiación sincrotrón durante los ensayos de DSC in-situ se realizaron en la línea P07 de Petra III en el sincrotrón DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron) de Hamburgo. La unidad DSC se encuentra en el interior de un dilatómetro DIL 805A/D modificado para poder realizar los experimentos de difracción. En la Figura 3.6 se muestra la cámara que

alberga el sistema DSC. Dos ventanas de Kapton situadas a los lados de la cámara y un agujero en el crisol DSC permiten que el haz de rayos X de alta energía llegue a la muestra y al detector sin perturbación. Las medidas se realizaron bajo un flujo de Argón para evitar fenómenos de oxidación durante el ensayo, y las muestras se encapsularon en crisoles de acero inoxidable; como muestra de referencia se utilizó un crisol vacío. La energía utilizada fue de 87.1 KeV correspondiente a una longitud de onda 0.01424 nm. Los diagramas de difracción se recogen en una pantalla plana 2D Perkin Elmer XRD1621 con una matriz de 2048 x 2048 pixeles situada a 2350 mm de la muestra. Para calibrar el sistema de adquisición de los diagramas de difracción se utilizó una muestra de polvo de LaB_6 . Las muestras se sometieron a un ciclo de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 700 °C a una velocidad de 20 °C/min. Los diagramas de difracción de rayos X, observados como anillos de Debye-Scherrer, se recogieron cada 4 segundos. Estos datos se integraron utilizando el software Fit2D, para obtener diagramas de difracción de rayos X convencionales (intensidad frente al ángulo 2θ).

Para distinguir en los siguientes capítulos entre ambos experimentos de DSC, se denominarán “experimentos DSC convencionales” los realizadas en el equipo Setaram SETSYS, mientras que los realizados con radiación sincrotrón se designarán “experimentos DSC in-situ”.

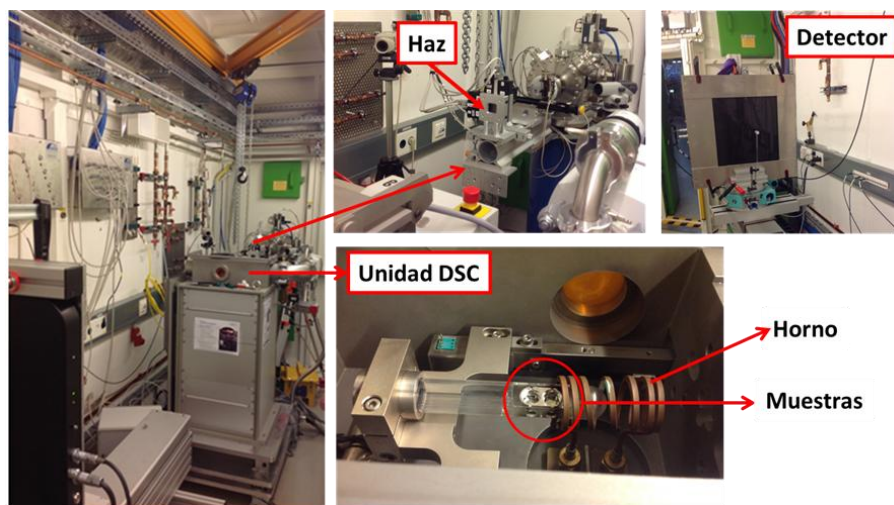


Figura 3.6: Detalle del equipo con el dispositivo DSC disponible en la línea P07 de DESY.

3.3 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

Las propiedades mecánicas de las aleaciones extruidas se determinaron mediante ensayos de dureza, tracción y cambios de la velocidad de deformación. Además se determinó la dureza de las segundas fases mediante ensayos de microdureza llevados a cabo en las aleaciones en el estado de colada.

3.3.1 Dureza

La determinación de la dureza de las segundas fases se realizó empleando un microdurómetro Vickers Matsuzawa Seiki. Los ensayos se realizaron aplicando una carga de 10 g durante 15 s. Debido al reducido tamaño de las fases, la medida es el promedio de al menos 20 indentaciones realizadas en el centro de las fases. La dureza Vickers se calculó mediante la conocida expresión:

$$H_v = \frac{2Pi \operatorname{Sen} \left(\frac{\theta_i}{2} \right)}{di^2} \cdot 1000 = 1854.37 \frac{Pi}{di^2}$$

Siendo “ P_i ” la carga aplicada expresada en gramos, “ θ_i ” el ángulo que forman las caras opuestas de la pirámide, de valor 136° y “ d_i ” la diagonal de la huella expresada en micras. A fin de reducir el error introducido en la medida de las huellas, éstas fueron medidas con un microscopio óptico utilizando el software de imagen Sigma Scan Pro.

La dureza de las aleaciones extruidas se evaluó con un durómetro Vickers modelo Wilson Wolpert utilizando una carga de 10 kg durante 15 s. El resultado es el promedio de 5 indentaciones.

3.3.2 Ensayos de tracción

El comportamiento mecánico en tracción de las aleaciones extruidas se caracterizó mediante ensayos a distintas temperaturas y velocidades de deformación, realizados íntegramente en el laboratorio de Ensayos mecánicos del CENIM. Se utilizó una máquina universal de ensayos

INSTRON con una celda de carga de 10 kN y provista de un horno parabólico. Los ensayos se realizaron en un amplio rango de temperaturas: temperatura ambiente, 100, 150, 200, 250, 300 y 350 °C para las aleaciones extruidas a 300 °C y hasta 400 °C para las aleaciones extruidas a 400 °C. Los mecanismos de deformación se estudiaron mediante ensayos a distintas velocidades iniciales de deformación: 10^{-4} , $3 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} , $3 \cdot 10^{-3}$ y 10^{-2} s^{-1} y ensayos de saltos modificando por tramos la velocidad de travesaño una vez alcanzado el estado estacionario. Los ensayos de saltos se realizaron siguiendo la siguiente secuencia en cambios de velocidad: 10^{-4} , $3 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} , $3 \cdot 10^{-3}$, 10^{-2} , $3 \cdot 10^{-2}$, 10^{-5} , $3 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-3}$ y 10^{-1} s^{-1} . Este tipo de ensayos permiten minimizar el efecto en el tamaño de grano que se produce en ensayos de tracción a rotura prolongados en el tiempo.

Se emplearon probetas cilíndricas de 3 mm de diámetro y 10 mm de longitud útil, obtenidas mediante mecanización de las barras extruidas en la dirección paralela a la de extrusión. La temperatura del horno se controló mediante un termopar en contacto con la probeta. La máquina de ensayos INSTRON y las mordazas empleadas para ensayar las probetas se muestran en la Figura 3.7.

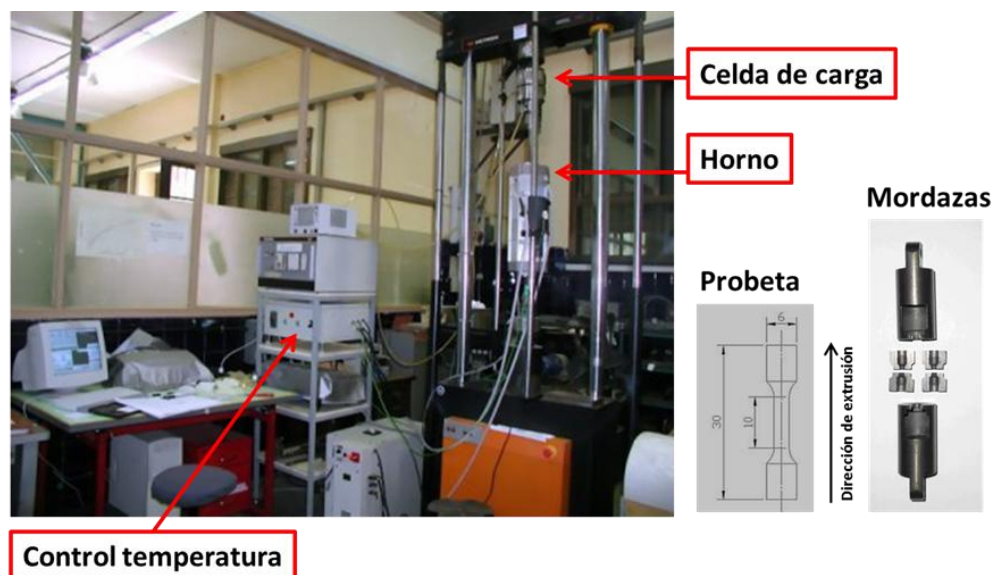


Figura 3.7: Máquina de ensayos universales INSTRON en las instalaciones del CENIM junto con detalle de la probeta y mordazas utilizadas en el ensayo.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4. RESULTADOS

4.1 ALEACIÓN Mg-6Zn-1Y

4.1.1. Aleación colada

4.1.1.1. Caracterización microestructural

La aleación Mg-6Zn-1Y en estado de colada presenta una estructura característica de solidificación dendrítica, como se muestra en la micrografía de electrones retrodispersados de la Figura 4.1. Se distinguen claramente dos fases, una fase oscura que corresponde a las dendritas de magnesio y una segunda fase de tonalidad clara distribuida homogéneamente en el espacio interdendrítico así como pequeñas partículas en el interior de las dendritas de magnesio. A mayores aumentos se observa que la fase situada en el espacio interdendrítico, generalmente en los puntos triples, presenta la típica morfología laminar de una estructura eutéctica.

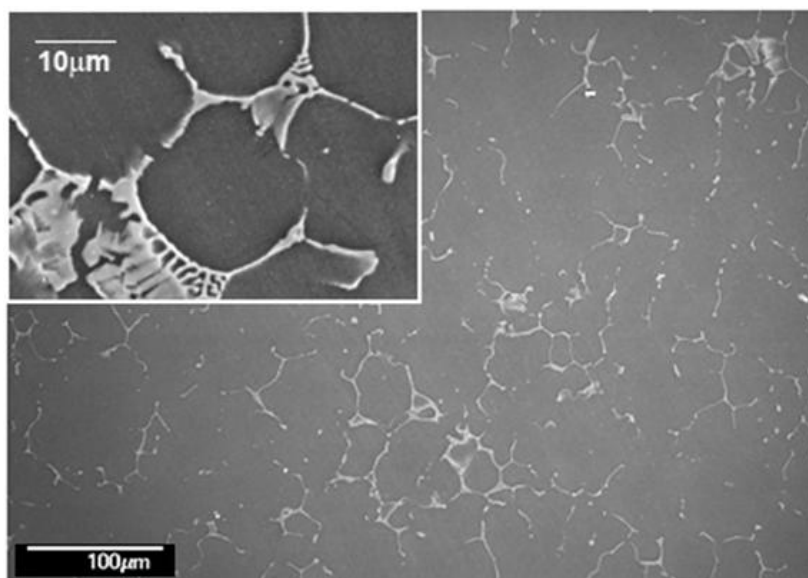


Figura 4.1: Aleación 6-1 colada. Imagen de electrones retrodispersados y detalle a superiores aumentos.

La composición de ambas fases, obtenida mediante microanálisis semicuantitativos por dispersión de energía (EDS) realizados a 15 keV, se recoge en la tabla de la Figura 4.2b. Se tomaron espectros

de la matriz, eutéctico, espacio interdendrítico fino, partículas de morfología irregular y partículas esféricas (espectros numerados de 1 a 5 en la tabla, respectivamente). Los resultados indican que la matriz está constituida fundamentalmente por magnesio con átomos de cinc e itrio en solución sólida, si bien la cantidad de este último es casi despreciable. El resto de espectros analizados mantienen una relación atómica Zn/Y próxima a 6, que coincide con el valor de esta relación para la fase cuasicristalina I de composición $Mg_3Zn_6Y_1$ (Fase I) [1-3]. Por tanto, la aleación ternaria es una aleación bifásica, constituida por dendritas de magnesio y la Fase I.

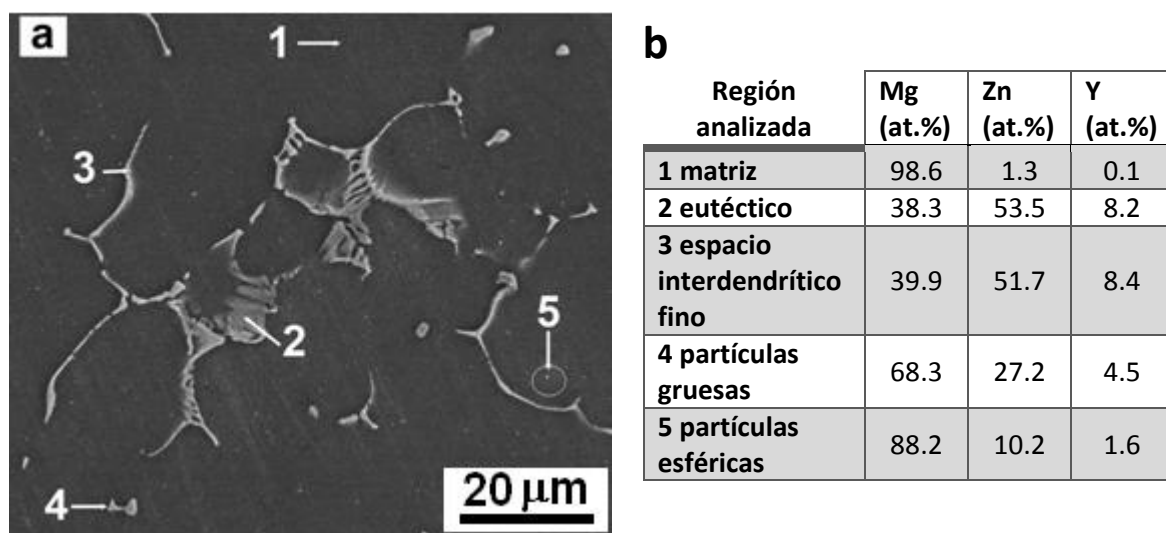


Figura 4.2: Aleación 6-1 colada. (a) Imagen de electrones retrodispersados. (b) Resultados microanalíticos semicuantitativos de los puntos marcados en la imagen.

La estabilidad térmica de las fases presentes en la aleación ternaria se estudió mediante DSC, empleando un equipo convencional con un ciclo de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 650 °C y a través de medidas in-situ utilizando radiación sincrotrón con adquisición paralela de los patrones de difracción. La curva de DSC obtenida en el experimento convencional entre 350 y 650 °C, que es el intervalo de temperaturas donde se registraron las tres transformaciones endotérmicas que ocurren durante el calentamiento, se muestra en la Figura 4.3. El estudio adicional de los espectros de HEDRX, obtenidos simultáneamente en diferentes puntos durante el

calentamiento en el experimento de DSC in-situ, (Figura 4.4), permite identificar de forma inequívoca la naturaleza de estas fases. Así, la primera transformación (Figura 4.3) cercana a 450 °C se asocia a la disolución de la Fase I. Esta temperatura coincide indiscutiblemente con la temperatura para dicha transformación establecida en aleaciones Mg-Zn-Y y Mg-Zn-Y-Zr [2, 4-9]. Como puede observarse en la Figura 4.4 esta fase permanece estable hasta 440 °C. A temperaturas más elevadas los picos correspondientes a la Fase I desaparecen, coincidiendo con la segunda transformación endotérmica de la Figura 4.3. Dicha transformación tiene lugar a 504 °C y está caracterizada por un pico ancho y menos pronunciado que el primero. La temperatura coincide con la temperatura de fusión de la Fase W ($\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Y}_2$) [4, 6-10]. Como muestran los espectros de difracción del experimento in-situ (Figura 4.4), a 430 °C, y coincidente con la disolución de la Fase I, aparece la Fase W, ausente inicialmente en la aleación, que permanece estable hasta 470 °C, temperatura próxima a la establecida para la fusión de la mencionada fase en aleaciones Mg-Zn-Y-Zr [4, 6]. Finalmente, el tercer pico es el más energético y corresponde a la fusión de las dendritas de magnesio.

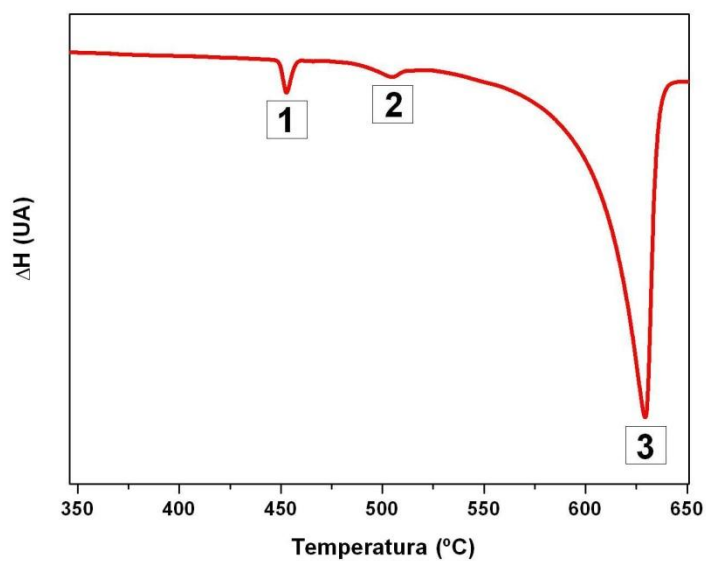


Figura 4.3: Aleación 6-1 colada. Curva DSC de calentamiento a 20 °C/min.

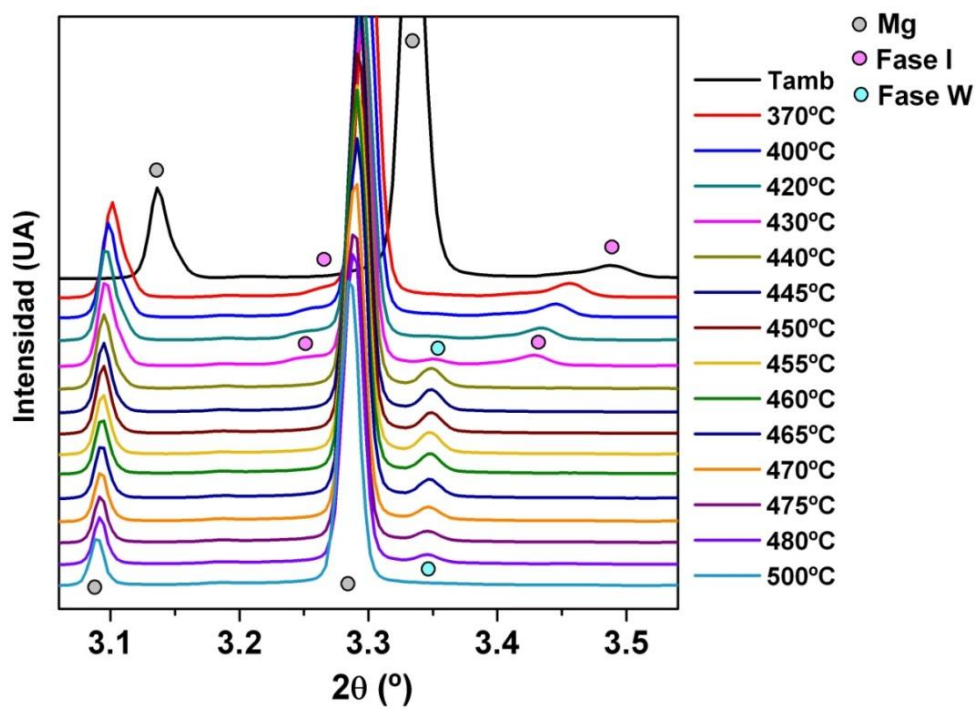


Figura 4.4: Aleación 6-1 colada. Espectros de difracción de rayos X obtenidos mediante radiación sincrotrón durante un ciclo de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 500 °C a una velocidad de 20 °C/min.

4.1.1.2. Caracterización mecánica

Dureza

Para valorar el efecto de refuerzo de las segundas fases presentes en cada aleación se realizaron medidas de dureza en las aleaciones coladas. Asimismo, se realizaron ensayos de microdureza tanto en la matriz como en la segunda fase. Los resultados se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Aleación 6-1 colada. Dureza y microdureza Vickers en la matriz y en el espacio interdendrítico.

Aleación 6-1 colada	HV
Dureza (10 Kg)	50.3 ± 1.1
Matriz (10 g)	69.8 ± 3.4
Eutético (Mg +Fase I) (10 g)	170.0 ±6.4

4.1.2. Aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C

4.1.2.1. Caracterización microestructural

Tras el proceso de extrusión, no se observan modificaciones del material en relación a la naturaleza de las fases presentes. Así, en el espectro de difracción de la Figura 4.5, los picos más intensos corresponden a la matriz de magnesio y los de menor intensidad corresponden a la Fase I.

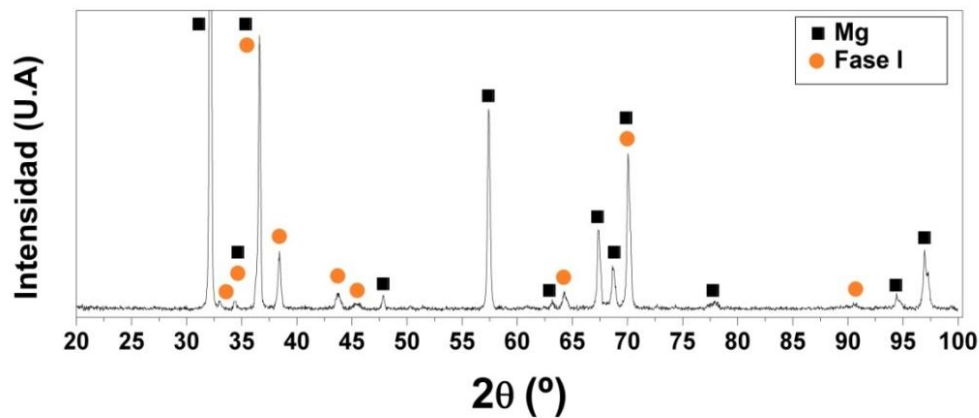


Figura 4.5: Aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C. Espectro de DRX.

La sección longitudinal de la aleación extruida se muestra en las micrografías de electrones retrodispersados de la Figura 4.6. Se distinguen claramente las dos fases: la matriz de magnesio (fase oscura) y la segunda fase distribuida horizontalmente en forma de bandas. Durante el proceso de extrusión, las partículas de segunda fase, situadas en el espacio interdendrítico, se rompen y alinean a lo largo de la dirección de extrusión.

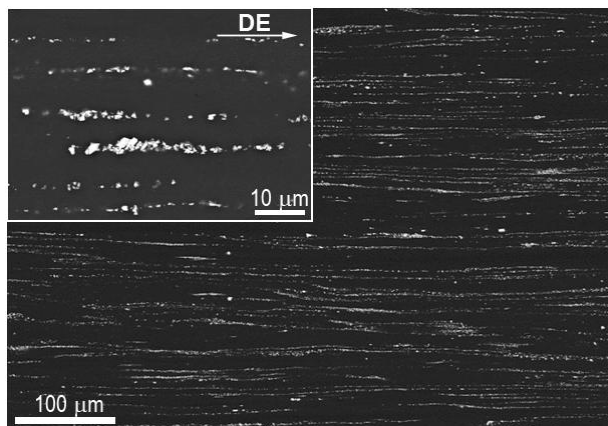


Figura 4.6: Aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C. Imagen de electrones retrodispersados y detalle a superiores aumentos.

Con el fin de determinar si se producen cambios en la composición de las fases con respecto al estado de colada se realizaron microanálisis por dispersión de energía a 15 KeV, tomando espectros de la matriz y de las partículas de segunda fase como se muestra en la Figura 4.7.

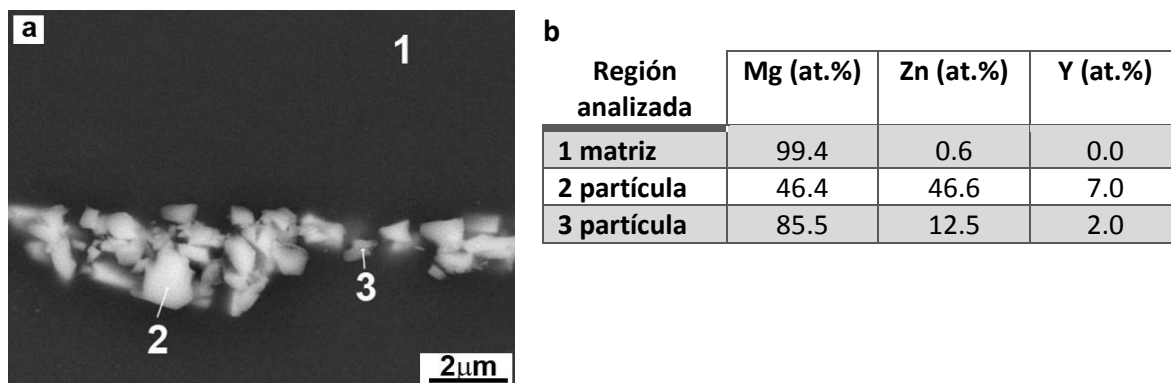


Figura 4.7: Aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C. (a) Imagen de electrones retrodispersados y fases analizadas. (b) Resultados microanalíticos semicuantitativos de las regiones marcadas en la micrografía.

Se observa que la matriz de magnesio contiene tan solo una pequeña cantidad de cinc en solución sólida. Por otra parte, la estequiometría de las partículas de segunda fase es muy próxima a la de la Fase I, confirmando los resultados obtenidos mediante DRX.

Para examinar en detalle la morfología, tamaño y distribución de la segunda fase se realizaron estudios mediante MET. En la Figura 4.8a se muestra una imagen de campo claro en la que se aprecian partículas gruesas situadas en el borde de grano con tamaños entre 400 y 700 nm. El diagrama de difracción de electrones correspondiente a una de las partículas es de simetría 3, característico de la Fase I. Se distingue además una extensa precipitación, apenas visible en las imágenes del MEB, de partículas de morfología esférica de diferentes diámetros, que oscilan entre los 10 y 60 nm (Figura 4.8b).

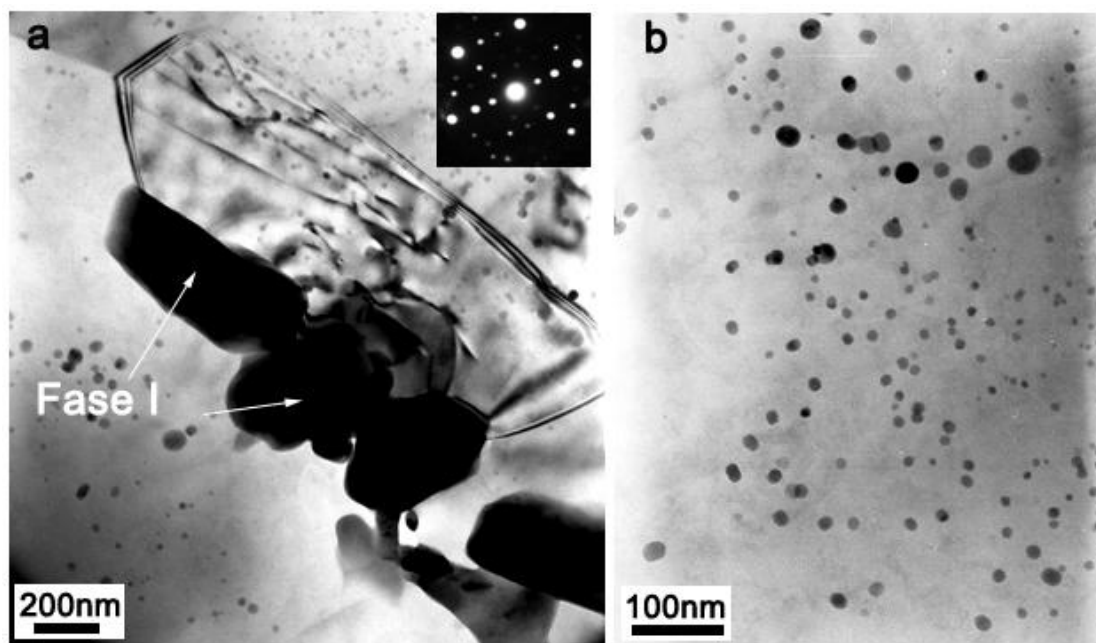


Figura 4.8: Aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C. Imágenes de campo claro mostrando: (a) partículas de Fase I en borde de grano y diagrama de difracción de electrones de simetría 3, (b) precipitados en la matriz.

Mediante microscopía cuantitativa y a partir de micrografías de MEB y MET, se calculó la fracción en volumen y tamaño medio de partícula de la Fase I y de los precipitados, respectivamente. Los histogramas de las medidas de tamaño, tanto de las partículas más gruesas como de los precipitados más finos, se muestran en la Figura 4.9. El tamaño medio de partícula gruesa o Fase I (d_{fase}) es 0.6 μm con una fracción en volumen del 5.8 % mientras que el tamaño medio de precipitado (d_{pp}) es de 18 nm con una fracción en volumen del 0.2 %.

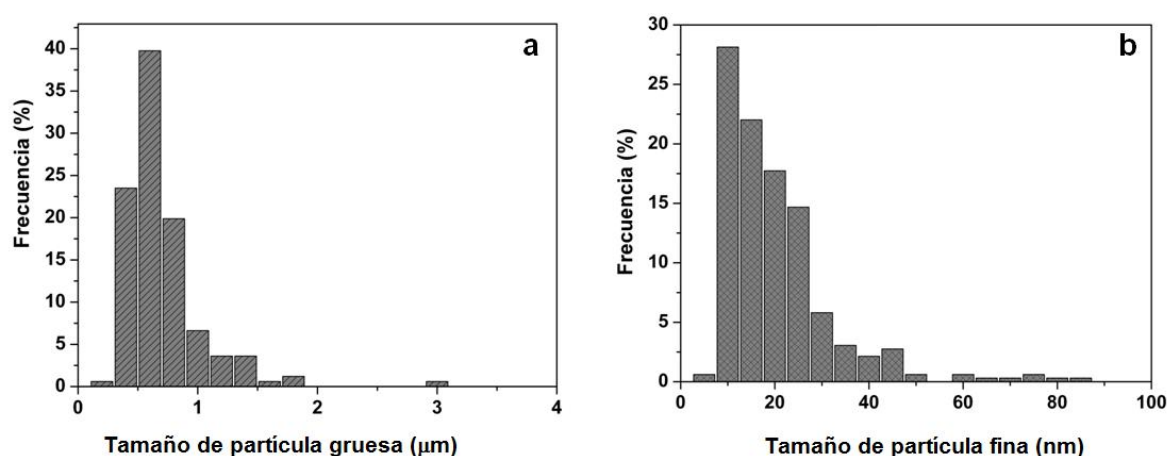


Figura 4.9: Aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C. (a) Distribución de tamaño de partículas gruesas de segunda fase, (b) distribución de tamaño de los precipitados finos.

La morfología y tamaño de grano de la aleación tras el proceso de extrusión se estudió en la sección longitudinal de muestras atacadas químicamente. La micrografía óptica de Figura 4.10a, revela una estructura de grano bimodal, con granos equiaxiales (recristalizados durante el proceso de extrusión) y amplias zonas alargadas en la dirección de extrusión. Mediante análisis de imagen a partir de imágenes de MEB se midió el tamaño de grano recristalizado, el tamaño de las áreas sin recristalizar y su fracción en volumen. El histograma correspondiente a la distribución de tamaño de grano recristalizado se muestra en la Figura 4.10b. El tamaño medio es de 3.6 μm . El tamaño de

las áreas sin recrystalizar oscila entre 2 y 20 μm de ancho y 28 y 170 μm de largo, siendo la fracción en volumen de estas últimas un 6.4 %.

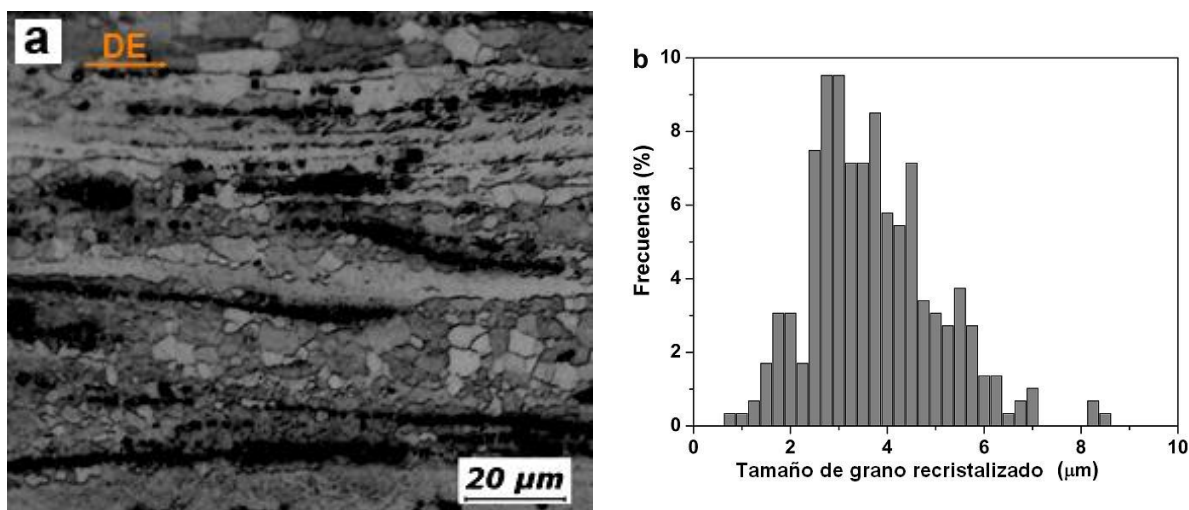


Figura 4.10: Aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C. (a) micrografía óptica de la sección longitudinal atacada, (b) distribución de tamaño grano de las regiones recrystalizadas.

La textura de la aleación extruida se determinó mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Difracción de Electrones Retrodispersados (EBSD).

La Figura 4.11 presenta las figuras de polos de los planos basales $\{0001\}$ y de los planos prismáticos $\{10\bar{1}0\}$. Las figuras de polos indican dos componentes discretas; una orientación preferencial de intensidad máxima ≈ 9 , donde los planos basales se sitúan paralelos a la dirección de extrusión (DE) y una contribución menor, de intensidad ≈ 1.5 , donde los planos basales se sitúan perpendiculares a la DE. Por tanto, la aleación tiene una textura basal suave, asociada a la presencia de áreas sin recrystalizar (UnDRX), como se verá a continuación.

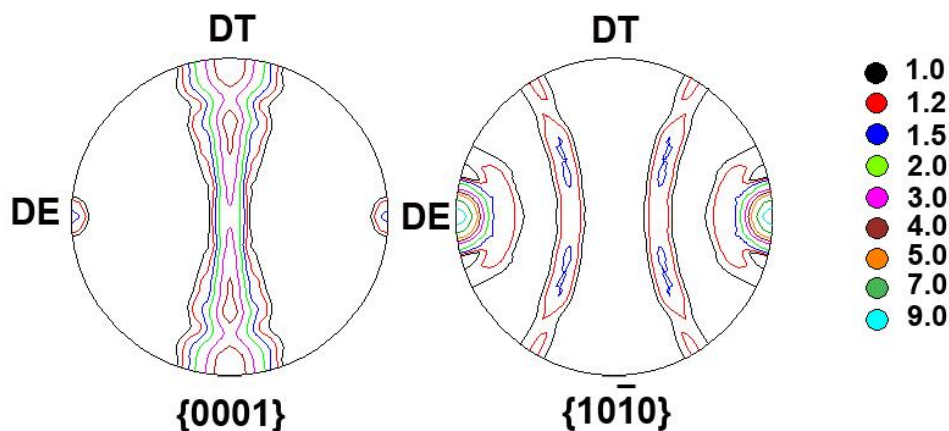


Figura 4.11: Aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C. Figuras de polos calculadas correspondientes a los planos $\{0001\}$ y $\{10\bar{1}0\}$ obtenidos mediante DRX.

La Figura 4.12 muestra el OIM y las figuras de polos correspondientes a los planos basales y prismáticos de una región específica de la aleación extruida. Se aprecia una microestructura heterogénea, constituida por pequeños granos equiaxiales y amplias zonas alargadas que ocupan todo el ancho de la imagen. Los granos equiaxiales, de gran variedad cromática, indican diferentes orientaciones cristalográficas y se forman por recristalización dinámica durante el proceso de extrusión. Los granos alargados de color rojo o verde se encuentran orientados con sus planos basales paralelos a la dirección de extrusión, y constituyen la orientación preferente del Mg puro extruido; por ello, los granos extensos que aparecen en el mapa pueden considerarse como granos UnDRX que adquieren la textura basal característica del proceso de extrusión. Además, en el interior de estos granos alargados, se dibuja una elevada fracción en volumen de fronteras de bajo ángulo (líneas blancas) que manifiestan la gran deformación acumulada en el proceso de extrusión, aunque no la suficiente para que tenga lugar el proceso de recristalización. Estas fronteras de bajo ángulo prácticamente están ausentes en los granos equiaxiales recristalizados. Las figuras de polos correspondientes muestran una intensa textura basal con un máximo de 53.

La diferente intensidad de textura según se haya medido por DRX o EBSD es consecuencia directa del tamaño de la muestra analizada y del número de granos medidos. En la textura calculada mediante EBSD, las áreas sin recrystalizar representan un gran porcentaje del área total analizada, contribuyendo en mayor grado a la textura total; por otra parte, la textura basal obtenida mediante rayos X es más suave, con menor intensidad, como consecuencia de la menor contribución de las áreas UnDRX.

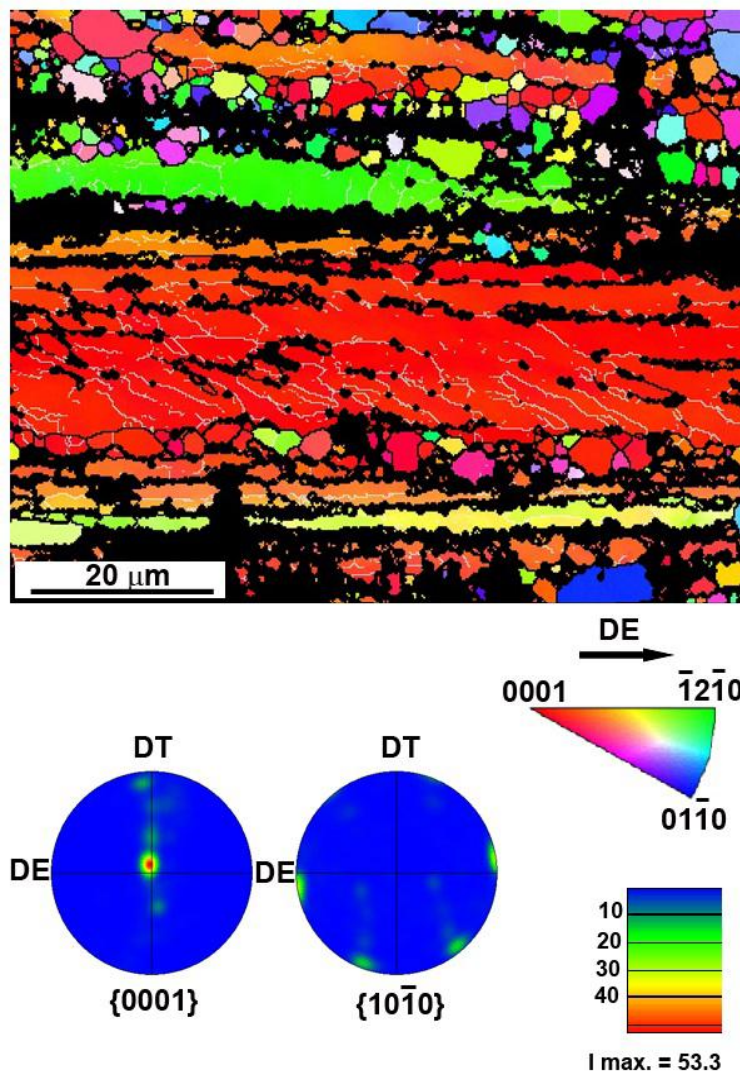


Figura 4.12: Aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C. OIM y FIP junto con las figuras de polos correspondientes a los planos {0001} y {10 $\bar{1}$ 0}.

Los datos obtenidos durante la caracterización microestructural de la aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C se recogen en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: Aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C. Parámetros microestructurales: naturaleza de la fase (Fase), fracción en volumen de segunda fase (V_{Vfase}), tamaño de partículas de la segunda fase (d_{fase}), fracción en volumen de precipitados (V_{Vpp}), tamaño de precipitados (d_{pp}), fracción en volumen de áreas sin recrystalizar (V_{VUnDRX}), fracción en volumen de área recrystalizada (V_{Vrec}), tamaño de grano recrystalizado (TG), distribución de tamaño de grano (DTG) e intensidad de textura (I).

	6-1 colada extruida a 300 °C
Fase	Mg ₃ Zn ₆ Y (Fase I)
V_{Vfase} (%)	5.8 ± 0.7
d_{fase} (μm)	0.6 ± 0.1
V_{Vpp} (%)	0.2 ± 0.1
d_{pp} (nm)	18 ± 1
V_{VUnDRX} (%)	6.4 ± 0.9
V_{Vrec} (%)	resto (87.6)
TG (μm)	3.6 ± 0.1
DTG	bimodal
I	9

4.1.2.2. Caracterización mecánica

Las propiedades mecánicas de la aleación extruida se evaluaron mediante ensayos de dureza y de tracción.

Dureza

La dureza de la aleación extruida es de 73 HV (Tabla 4.3) que comparada con el valor en el estado de colada, 50HV, supone un incremento del 46 %. Por lo tanto, los cambios microestructurales introducidos en la aleación por efecto de la extrusión modifican enormemente su respuesta mecánica.

Tabla 4.3: Aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C. Dureza Vickers.

Aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C	HV
Dureza (10 Kg)	73.0 ± 1.2

Comportamiento en tracción

El comportamiento mecánico en tracción de la aleación extruida se evaluó estudiando la evolución de sus propiedades con la temperatura y con la velocidad de deformación.

Influencia de la temperatura de ensayo:

Para analizar el efecto de la temperatura, se realizaron ensayos de tracción desde temperatura ambiente hasta 350 °C a una velocidad de deformación inicial constante de 10^{-4} s^{-1} . En la Figura 4.13, se comparan las curvas tensión real-deformación real a las diferentes temperatura de ensayo. Los valores del límite elástico ($\sigma_{0.2}$), resistencia máxima ($R_{\text{máx}}$) y alargamiento a rotura (e) obtenidos, se recogen en la Tabla 4.4. Asimismo la Figura 4.14 representa la evolución del límite elástico, resistencia máxima y alargamiento en función de la temperatura de ensayo. En ambas figuras se constata un descenso progresivo del límite elástico y de la resistencia máxima a medida que aumenta la temperatura. Asimismo, la ductilidad aumenta progresivamente al elevar la temperatura de ensayo.

En el intervalo de temperaturas estudiado, de acuerdo con las gráficas de las Figuras 4.13 y 4.14, se distinguen dos tipos de comportamiento. En el intervalo temperatura ambiente (T_{amb}) – 200 °C, el material experimenta un descenso gradual de su límite elástico y resistencia máxima. Igualmente se comprueba que el endurecimiento por deformación en la zona plástica decrece a medida que aumenta la temperatura de ensayo. En el segundo intervalo, que corresponde a los ensayos realizados a temperaturas superiores a 200 °C, el límite elástico y la resistencia máxima caen a valores muy bajos (inferiores a 25 MPa), que se mantienen prácticamente constantes a lo largo de todo el ensayo. En este intervalo, las curvas siguen presentando un cierto endurecimiento que se prolonga a lo largo de toda la deformación plástica, llegando a alcanzar alargamientos de

hasta el 300 %. Para la máxima temperatura de ensayo (350 °C), sin embargo, la ductilidad del material disminuye (Figura 4.13).

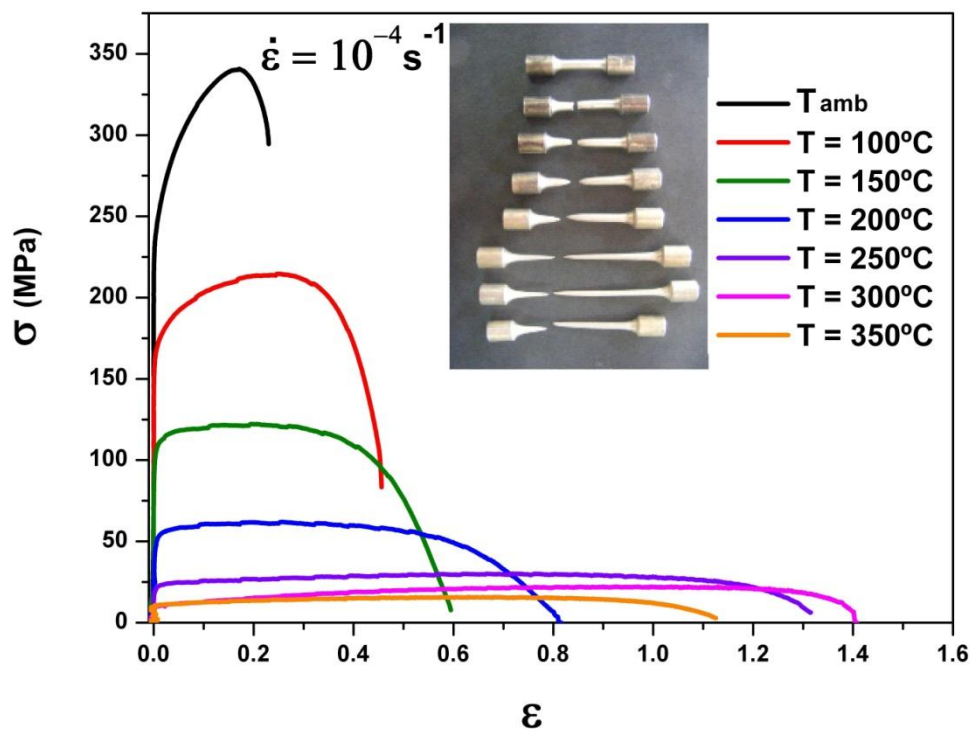


Figura 4.13: Aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C. Curvas tensión real-deformación real a diferentes temperaturas a 10^{-4} s^{-1} y comparativa de las probetas deformadas.

Tabla 4.4: Aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C. Valores del límite elástico, resistencia máxima y alargamiento a rotura a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	R_{\max} (MPa)	Alargamiento (%)
T_{amb}	232	340	30
100	160	214	60
150	98	122	83
200	41	62	127
250	19	30	274
300	9	22	309
350	10	16	205

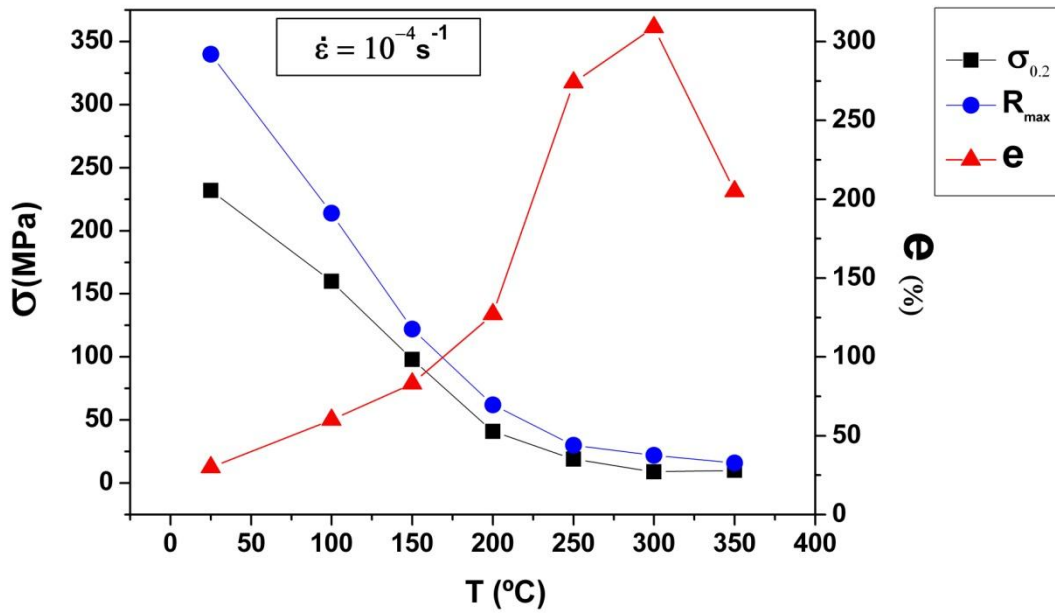


Figura 4.14: Aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C. Evolución con la temperatura del límite elástico ($\sigma_{0.2}$), resistencia máxima (R_{\max}) y alargamiento a rotura (e) en muestras ensayadas a 10^{-4} s^{-1} .

Estudio de los mecanismos de deformación a temperaturas intermedias y altas:

En el intervalo de temperaturas 200-350 °C, se ha estudiado la dependencia de la tensión con la velocidad de deformación para establecer los mecanismos de deformación que operan en el mencionado intervalo. Para ello se realizaron ensayos de tracción a diferentes velocidades de deformación a temperatura constante, variando la velocidad inicial de deformación desde 10^{-2} hasta 10^{-4} s^{-1} . Se realizaron dos tipos de ensayos: ensayos a rotura a velocidad constante y ensayos con cambios de la velocidad de deformación (saltos).

Las curvas tensión real-deformación real obtenidas en los ensayos a rotura se presentan en la Figura 4.15 (a, b, c y d), junto a ella, se muestra una imagen de las probetas tras el ensayo para cada velocidad y temperaturas iguales o superiores a 250 °C, cuando las probetas experimentan alargamientos superiores al 100 %.

Las curvas demuestran, como es habitual, que el límite elástico y la resistencia máxima crecen con la velocidad de deformación. Por otra parte, a bajas velocidades de deformación, las curvas presentan cierta región de endurecimiento, de modo análogo al encontrado en las muestras ensayadas a 10^{-4} s^{-1} descritas en el epígrafe anterior. Esto es especialmente evidente en el ensayo realizado a $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a la velocidad de deformación más lenta (10^{-4} s^{-1}). Tal endurecimiento estaría asociado a un fenómeno de crecimiento de grano, que ocurre debido a que el material ha sido deformado durante un periodo largo de tiempo a una temperatura igual a la de extrusión. Para altas velocidades de deformación (10^{-2} s^{-1}), sin embargo, no hay tiempo suficiente para que el grano crezca, por lo que el fenómeno de endurecimiento no se produce.

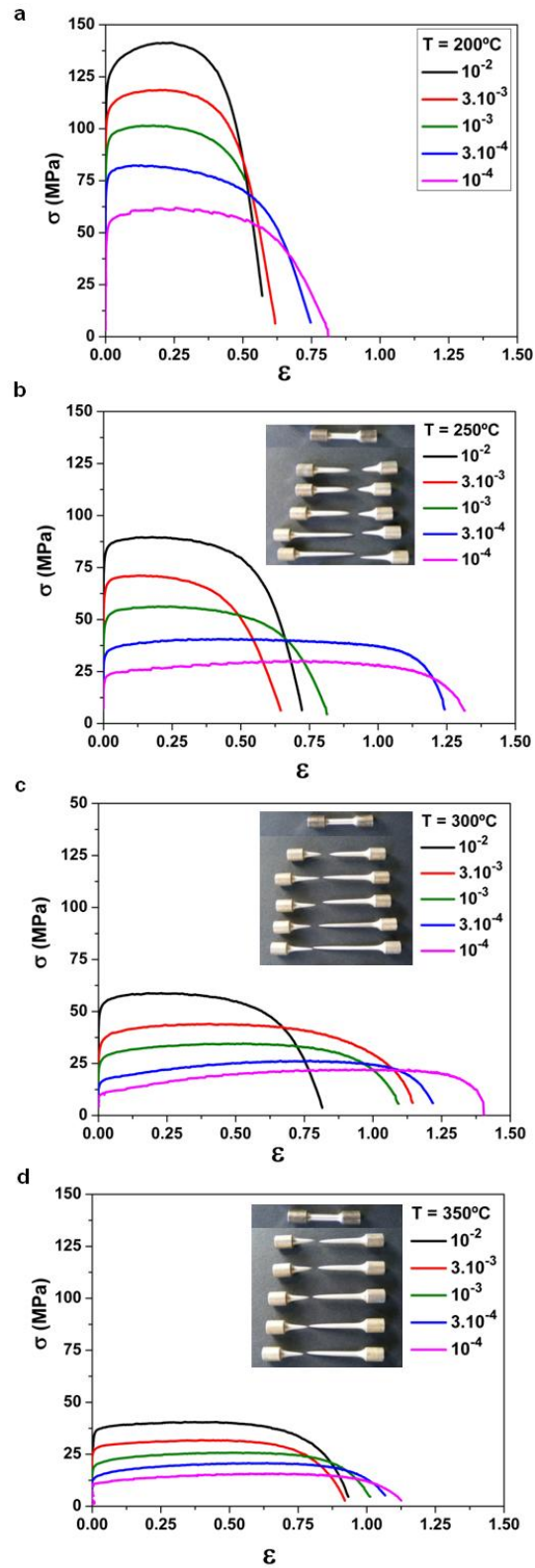


Figura 4.15: Aleación 6-1 colada y extruida a 300°C . Curvas de tensión real-deformación real, a diferentes velocidades de deformación, en el intervalo de temperaturas $200\text{-}350^\circ\text{C}$.

La Figura 4.16 representa la dependencia de la tensión de fluencia con la velocidad de deformación para velocidades comprendidas dentro del rango 10^{-1} - 10^{-5} s⁻¹ y temperaturas entre 200 y 350 °C. Los datos de los ensayos de saltos se incluyen también en la curva, y se representan mediante símbolos sólidos mientras que los datos obtenidos en los ensayos realizados hasta rotura a una velocidad constante de deformación se representan con símbolos vacíos. En ambos casos, los valores de la tensión considerados corresponden a una deformación real de 0.25. Estos valores, muy próximos en los ensayos realizados a 200 y 250 °C, difieren de forma notable en los ensayos realizados a 300 °C y más aún a 350 °C, es decir cuando la temperatura de ensayo es igual o excede la temperatura de extrusión. La dispersión de valores cabe atribuirlo al crecimiento que experimenta el grano debido a la combinación de largos tiempos de ensayo y elevada temperatura, lo que posibilita el crecimiento del grano en el transcurso del ensayo. El mayor tamaño de grano para la aleación ensayada a 350 °C, se traduce en valores superiores de tensión de fluencia y menores alargamientos, como se observa en las Figuras 4.15d y Figura 4.16.

A partir de estas curvas se obtienen los parámetros característicos del mecanismo de deformación: el exponente de la tensión aparente n , y la energía de activación aparente Q_{ap} , calculados a partir de la ecuación constitutiva:

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{E}\right)^{n_{ap}} \cdot e^{(-Q_{ap}/RT)} \quad [4.1]$$

donde A es una constante, b es el vector de Burgers, d el tamaño de grano, p una constante dependiente del mecanismo, E el módulo de Young, R la constante universal de los gases y T la temperatura.

El exponente de la tensión n representa la pendiente de la curva de la Figura 4.16 para una temperatura dada y viene dado por la siguiente expresión:

$$n = \left[\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln \sigma} \right]_{T=cte} \quad [4.2]$$

La energía de activación aparente Q_{ap} , calculada para un n dado a velocidad de deformación constante viene dada por la relación:

$$Q_{ap} = R \left[\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{\sigma=cte} \quad [4.3]$$

Siendo $\dot{\epsilon}$ la velocidad de deformación y T la temperatura de ensayo dada para un valor de tensión constante.

Los valores del exponente de la tensión n calculados a partir de los valores de tensión obtenidos en los ensayos de saltos y en los ensayos de rotura se recogen en la Tabla 4.5. Para cada temperatura de ensayo se distinguen dos intervalos en los que el exponente de tensión toma valores distintos. A bajas velocidades de deformación, n tiene un valor cercano a 2 por lo que el mecanismo que controla la deformación es el deslizamiento por fronteras de grano (DFG), mientras que a altas velocidades n toma valores cercanos a 6 y 7, y la deformación implica el movimiento de dislocaciones. La transición entre ambas regiones tiende a desplazarse a mayores velocidades de deformación conforme aumenta la temperatura de ensayo. Igualmente, para los ensayos de tracción a rotura, el mecanismo de deformación varía. Para bajas velocidades, cuando el ensayo es más prolongado en el tiempo, el exponente de tensión aumenta, se obtiene un n igual a 3. Aun así, la aleación puede deformar superplásticamente con alargamientos que alcanzan el 300 %. A velocidades altas, el exponente n se aproxima a 5, indicando que la deformación está controlada por el movimiento de dislocaciones.

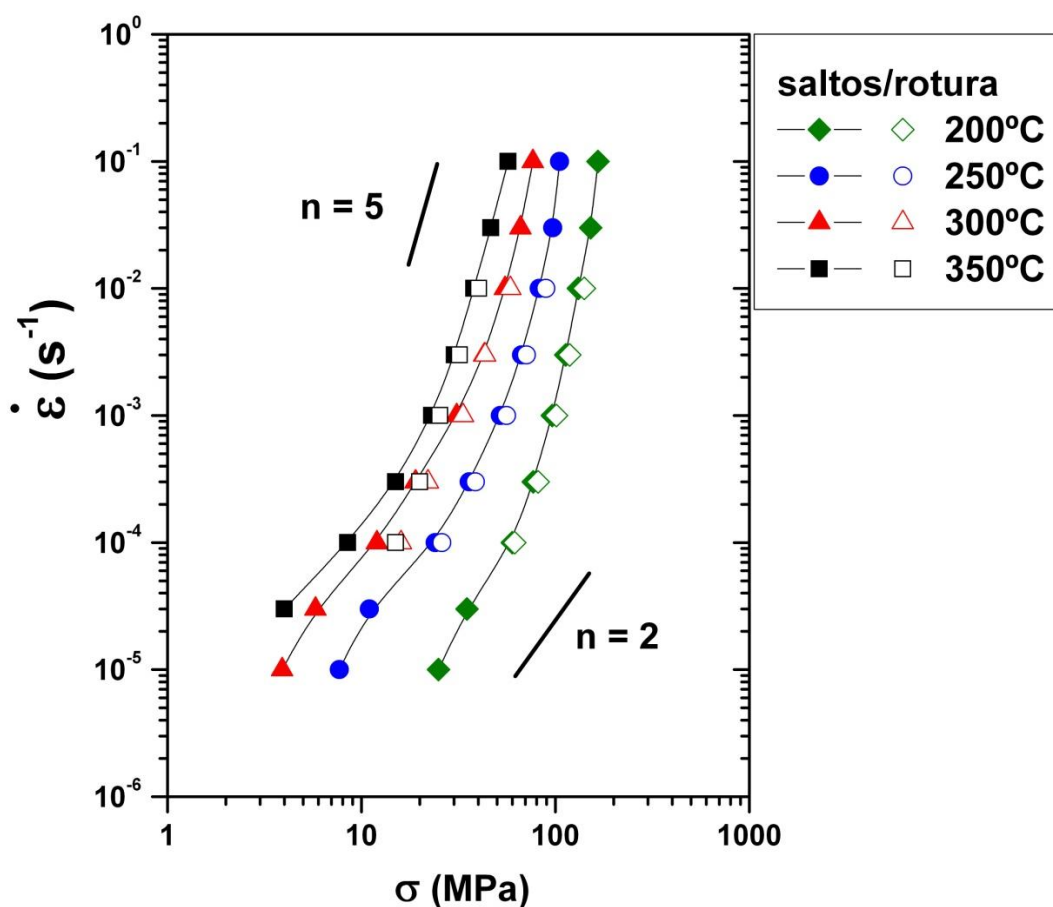


Figura 4.16: Aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C. Curvas velocidad de deformación-tensión de fluencia entre 200 y 350 °C representadas en escala logarítmica.

Tabla 4.5: Aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C. Valores del exponente de tensión n a diferentes temperaturas y velocidades de deformación calculados a partir de ensayos a rotura y de ensayos de cambios en la velocidad de deformación.

Temperatura (°C)	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	n (saltos)	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	n (rotura)
200	$10^{-1} - 10^{-4}$	6.5	$10^{-2} - 10^{-4}$	5.5
	$10^{-4} - 10^{-1}$	2.5		
250	$10^{-1} - 3 \cdot 10^{-3}$	7	$10^{-2} - 3 \cdot 10^{-3}$	5
	$3 \cdot 10^{-3} - 10^{-6}$	2.5	$3 \cdot 10^{-3} - 10^{-4}$	3
300	$10^{-1} - 10^{-3}$	5	$10^{-1} - 10^{-3}$	4
	$10^{-3} - 10^{-5}$	2	$10^{-3} - 10^{-5}$	3
350	$10^{-1} - 3 \cdot 10^{-4}$	4	$10^{-2} - 10^{-4}$	5
	$3 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-5}$	2		

Los valores de la energía de activación aparente Q_{ap} obtenidos para ambas regiones (bajas y altas velocidades de deformación) son 86 KJ/mol y 104 KJ/mol, respectivamente, ambas muy próximas a la energía de activación para la difusión de magnesio a través de las fronteras de grano cuyo valor es 92 KJ/mol [12, 13]. Asimismo, los valores de la energía de activación aparente Q_{ap} calculada a través de ensayos de tracción a rotura, son 81 KJ/mol y 98 KJ/mol, resultados que están en buen acuerdo con los anteriores y por tanto se pueden asociar a la difusión de átomos de magnesio a través de las fronteras de grano.

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante los ensayos de cambio de velocidad de deformación (datos de los ensayos de saltos) y las curvas a rotura cabe concluir que el mecanismo que controla la deformación de esta aleación en el intervalo de temperaturas 200-350 °C a bajas velocidades de deformación, es el DFG mientras que a velocidades altas, la deformación procede siempre a través del movimiento de dislocaciones.

Análisis fractográfico de las muestras ensayadas:

Con el propósito de analizar la deformación y la fractura del material durante los ensayos de tracción, así como su estabilidad microestructural por efecto de la temperatura y la deformación se ha realizado un estudio de las probetas ensayadas a rotura en las diferentes condiciones de temperatura y velocidad de deformación, mediante microscopia electrónica de barrido y EBSD. Ello proporciona información adicional del proceso de deformación y permite correlacionar el mecanismo de deformación con el valor del exponente de la tensión.

La Figura 4.17 presenta la superficie de fractura de la aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C ensayada a temperatura ambiente a una velocidad de 10^{-4} s^{-1} . La micrografía 4.17a muestra una vista general de la probeta ensayada, donde se aprecia un cierto grado de estricción y la típica fractura dúctil con crestas y valles. Una observación más detallada permite distinguir multitud de

cavidades que albergan partículas de Fase I en su interior (Figuras 4.17b, c, d y e). Estas cavidades se generan por el diferente comportamiento mecánico de la matriz y de las partículas de Fase I. La matriz de magnesio es dúctil y durante el ensayo de tracción se deforma plásticamente, mientras que las segundas fases intermetálicas son duras y frágiles y apenas experimentan deformación. De esta forma, la matriz comienza a deformar en torno a las partículas, creándose en la intercara una concentración de tensiones que causa la posterior separación de la matriz de las partículas, que son el origen de las cavidades o microhuecos con partículas en su interior, tal como ha sido descrito con anterioridad. Estos microhuecos crecen gradualmente al ir progresando la deformación plástica hasta coalescer en una grieta interna que se propaga y provoca la fractura del material.

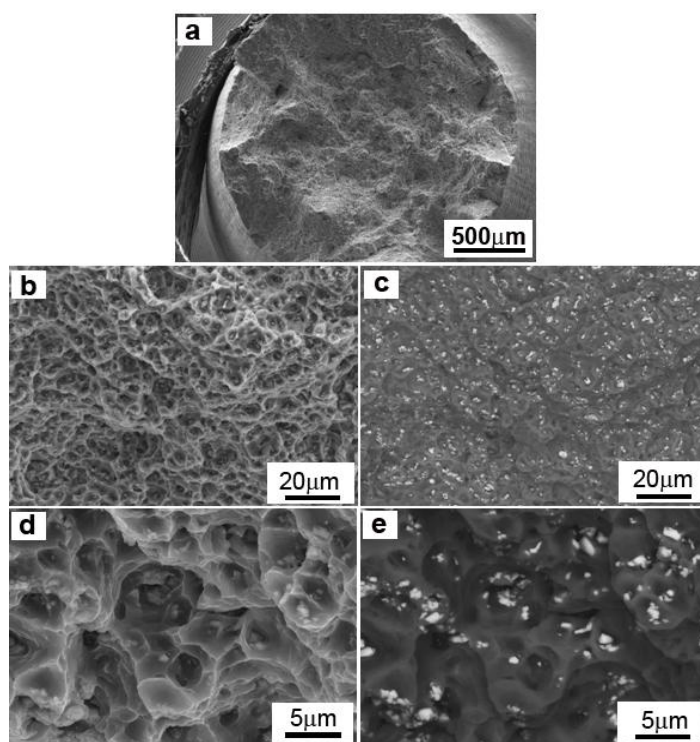


Figura 4.17: Aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C, ensayada a temperatura ambiente a 10^{-4} s^{-1} . Superficie de fractura a diferentes aumentos: (a) (b) y (d) imagen de electrones secundarios (c) y (e) imagen de electrones retrodispersados.

Influencia de la temperatura de ensayo en la deformación:

La Figura 4.18 presenta la sección longitudinal de las probetas ensayadas a temperatura ambiente, 150, 300 y 350 °C a una velocidad de 10^{-4} s^{-1} mostrando tres zonas con diferente grado de deformación (zona de cabeza, zona cercana a la fractura y fractura). A todas las temperaturas de ensayo se estudiaron las microestructuras en la cabeza de la muestra para conocer los cambios debidos exclusivamente al tiempo de exposición a la temperatura de ensayo. Estos cambios pueden llegar a ser relevantes cuando el material se ensaya a temperaturas mayores de la de extrusión. Generalmente, dicha microestructura coincide con la microestructura de las barras extruidas, es decir con las partículas de segunda fase distribuidas en bandas a lo largo de la dirección de extrusión (Figuras 4.18a, d, g y j). Esta misma microestructura es claramente reconocible en las regiones deformadas de la muestra ensayada a temperatura ambiente (Figura 4.18b). En la zona de fractura se observa como las grietas progresan en la dirección perpendicular a la dirección de carga bordeando las partículas (Figura 4.18c).

A 150 °C y temperaturas superiores se observa como en las zonas deformadas se aprecia una cierta redistribución de las partículas, en vez de permanecer alineadas, aparecen distribuidas en todas direcciones. Igualmente, hay algunas regiones en las que se generan cavidades, algunas de ellas de gran tamaño, en torno a las partículas de segunda fase (Figuras 4.18f, i, l). Es preciso resaltar que las partículas de segunda fase retienen su integridad, sin que se aprecien en ellas ninguna clase de grietas o fisuras.

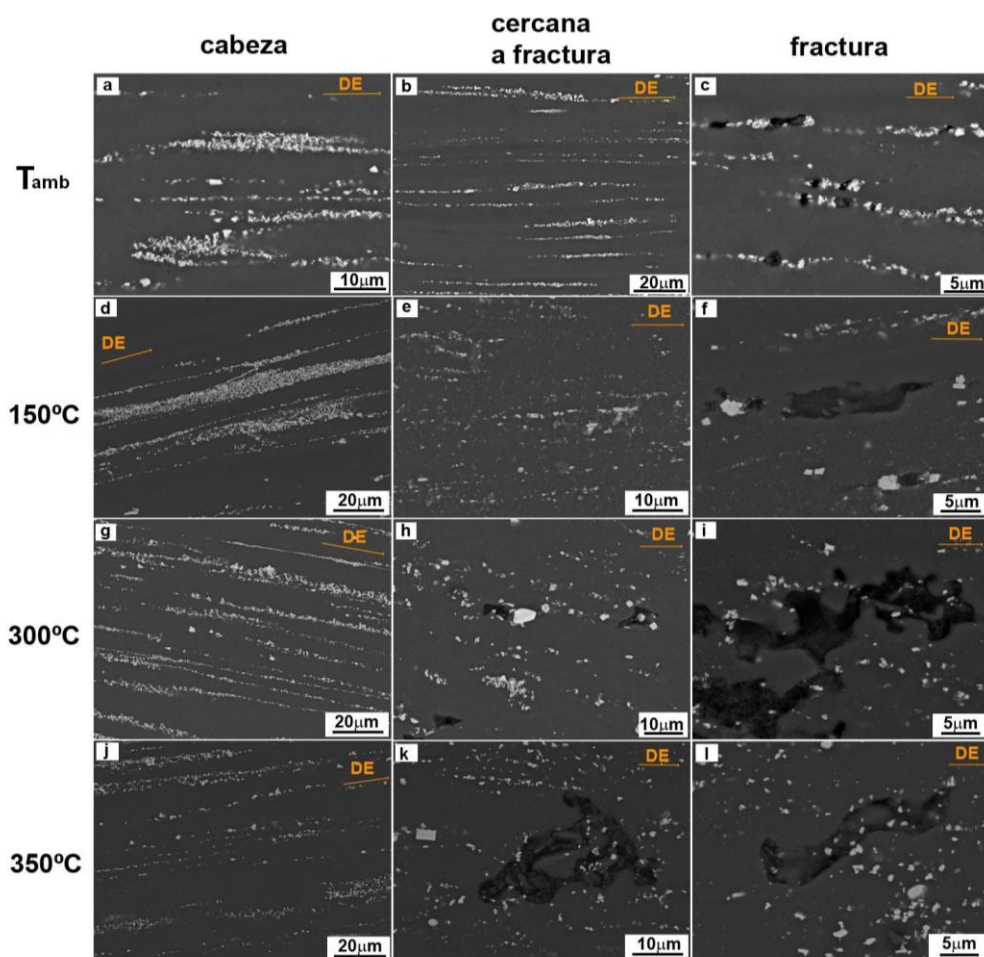


Figura 4.18: Aleación 6-1 colada extruida a 300 °C ensayada a 10^{-4} s^{-1} . Sección longitudinal de las probetas en la zona de cabeza (a, d, g y j), zona cercana a fractura (b, e, h y k) y zona de fractura (c, f, i y l) a varias temperaturas de ensayo.

La evolución microestructural durante la deformación se ha analizado mediante mapas de EBSD y sus correspondientes figuras de polos. En la figura 4.19 se muestra una imagen de la probeta ensayada con las zonas analizadas. A temperatura ambiente (Figura 4.19), tanto en la cabeza de las muestras ensayadas como en la zona deformada de ensayo aún coexisten los granos alargados de la matriz de magnesio no recrystalizados en la extrusión con regiones de grano recrystalizado con un tamaño mucho más fino. Las primeras (UnDRX) están orientadas con el plano basal paralelo a la dirección de extrusión, contribuyendo en gran medida a aumentar la textura basal, como se observa en las correspondientes figuras de polos. A diferencia de los granos gruesos, los finos granos recrystalizados que bordean los gruesos granos sin recrystalizar muestran muy poca

textura. Sin embargo, éstos tienden a reorientarse conforme avanza la deformación con los planos basales paralelos a la dirección de la aplicación de la carga, predominando el color rojo en el mapa EBSD (Figura 4.19b). Por último, la zona de fractura, donde más se concentra la deformación una vez que se inicia la estricción en la probeta, está constituida por granos equiaxiales, incluso más finos que los presentes en la barra extruida original, que contribuyen a suavizar la textura basal (Figura 4.19c).

A temperaturas intermedias y altas (200-300 °C) se observa un fenómeno de crecimiento de grano en la zona de cabeza por efecto de la temperatura, más pronunciado a 300 °C, en consonancia con los resultados obtenidos en los ensayos de tracción (consultar Figura 4.16), alcanzando tamaños de hasta 20 μm . Las escasas áreas sin recrystalizar aún presentes a 200 °C desaparecen completamente a 300 °C, como muestran las Figuras 4.20a y 4.21a, respectivamente. En la zona de ensayo la estructura del granos es ya completamente equiaxial, con algunas fronteras de bajo ángulo en su interior, representadas por líneas blancas, que indican la existencia de subgranos o de un cierto grado de desorientación (Figuras 4.20b y 4.21b). Por último, en la zona de fractura, la microestructura está completamente recrystalizada. Los granos equiaxiales son finos, con un tamaño próximo a la micra en el material ensayado a 200 °C y algo mayor en el testado a 300 °C, y están orientados aleatoriamente, lo que contribuye a suavizar la textura (ver las figuras de polos correspondientes de las Figuras 4.20c y 4.21c).

Por lo tanto, la presencia de una estructura de grano equiaxial en la zona de fractura y los grandes alargamientos alcanzados en los ensayos de tracción (por encima del 300 % en la aleación ensayada a 300 °C) confirman que a temperaturas superiores a 200 °C y bajas velocidades de deformación, el material deforma superplásticamente por el mecanismo de deslizamiento de fronteras de grano.

Velocidad = 10^{-4} s^{-1} y $T. \text{ambiente}$:

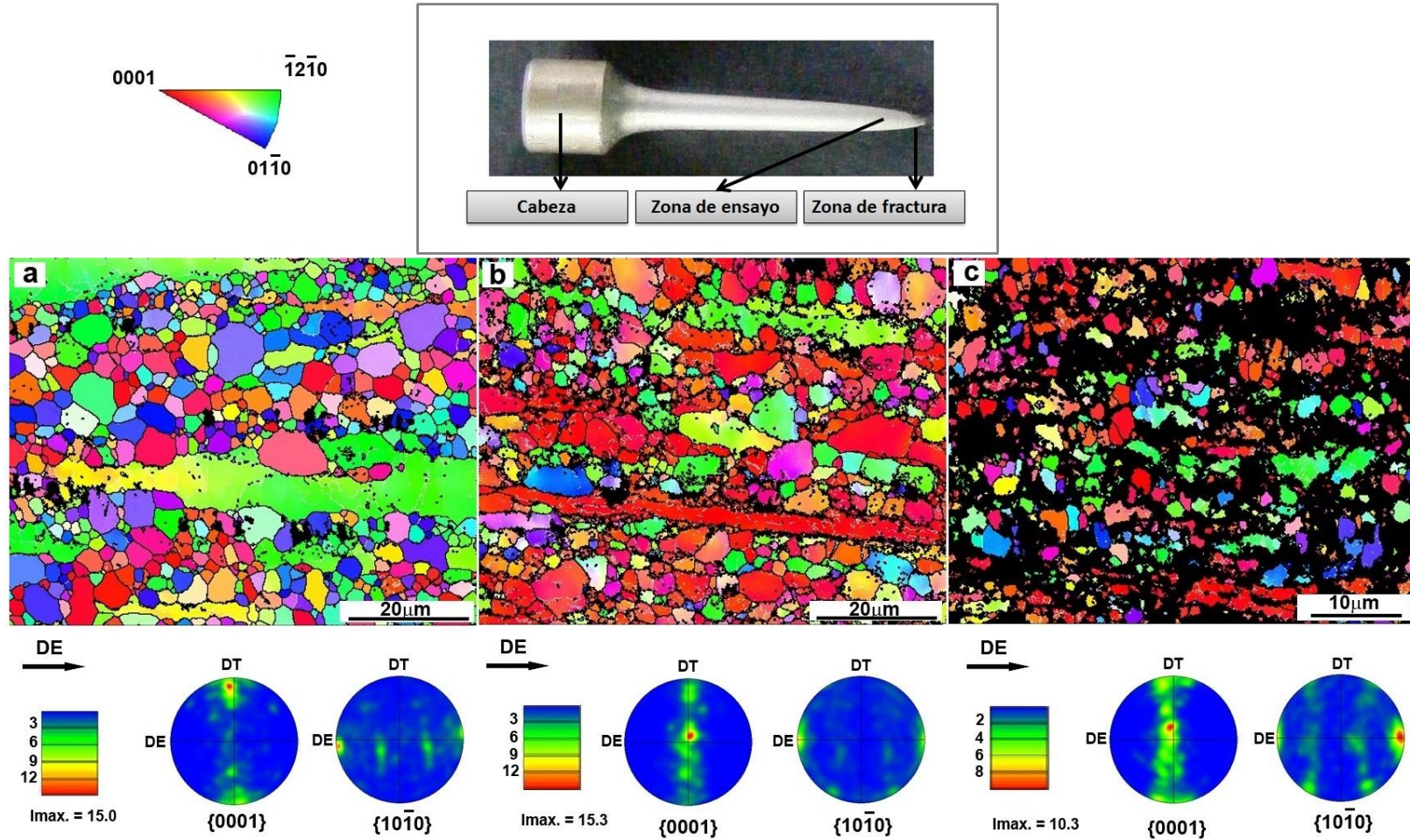


Figura 4.19: Imagen de la probeta ensayada indicando las zonas de análisis. OIM y FIP junto con las figuras de polos correspondientes obtenidas en la aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C, ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} y temperatura ambiente, para (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura, detalladas en la imagen.

Velocidad = 10^{-4} s^{-1} y $T = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$:

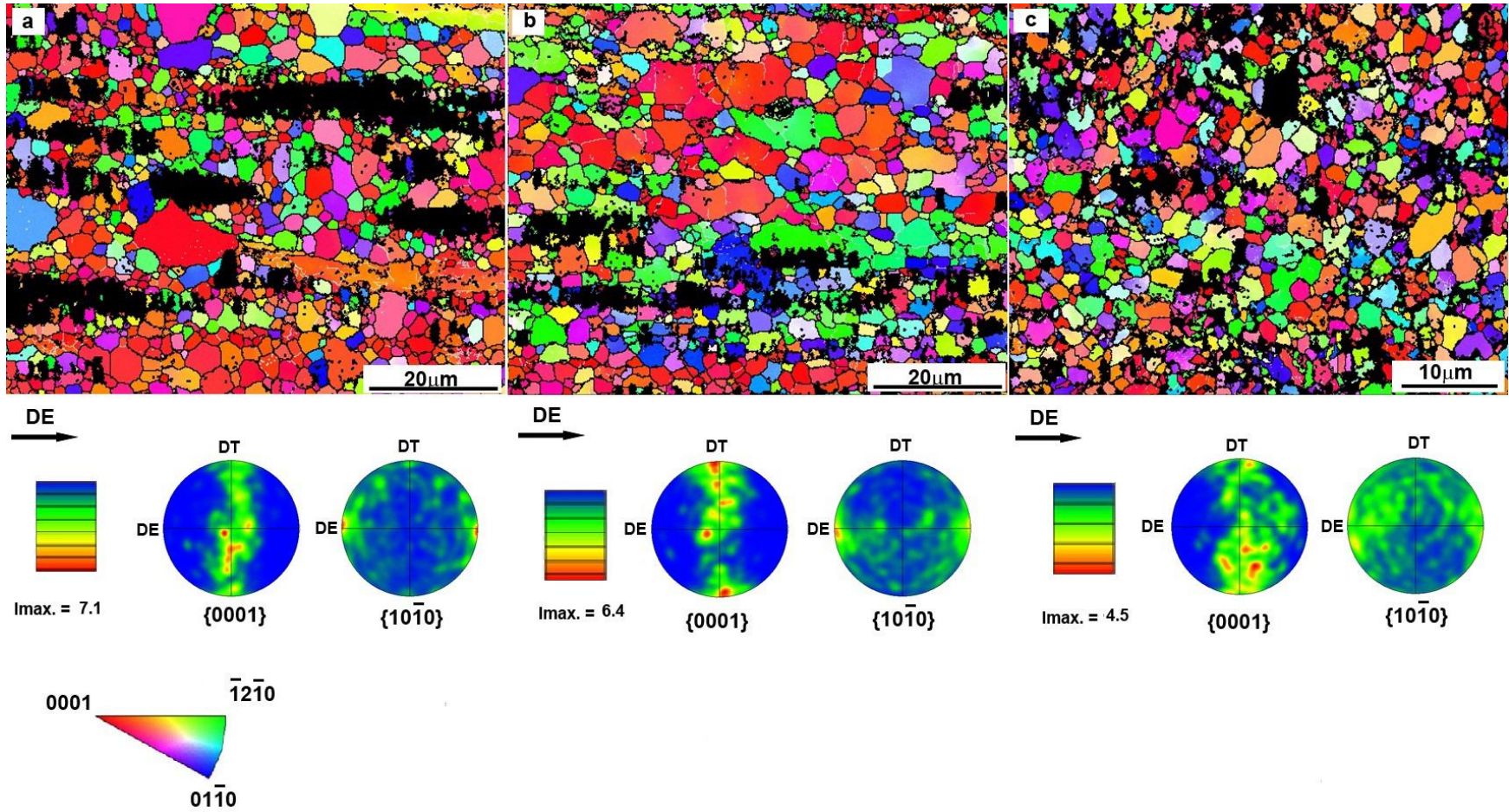


Figura 4.20: OIM y figuras de polos correspondientes obtenidos en la aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C, ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} y 200 °C, para (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

Velocidad = 10^{-4} s^{-1} y $T = 300 \text{ °C}$:

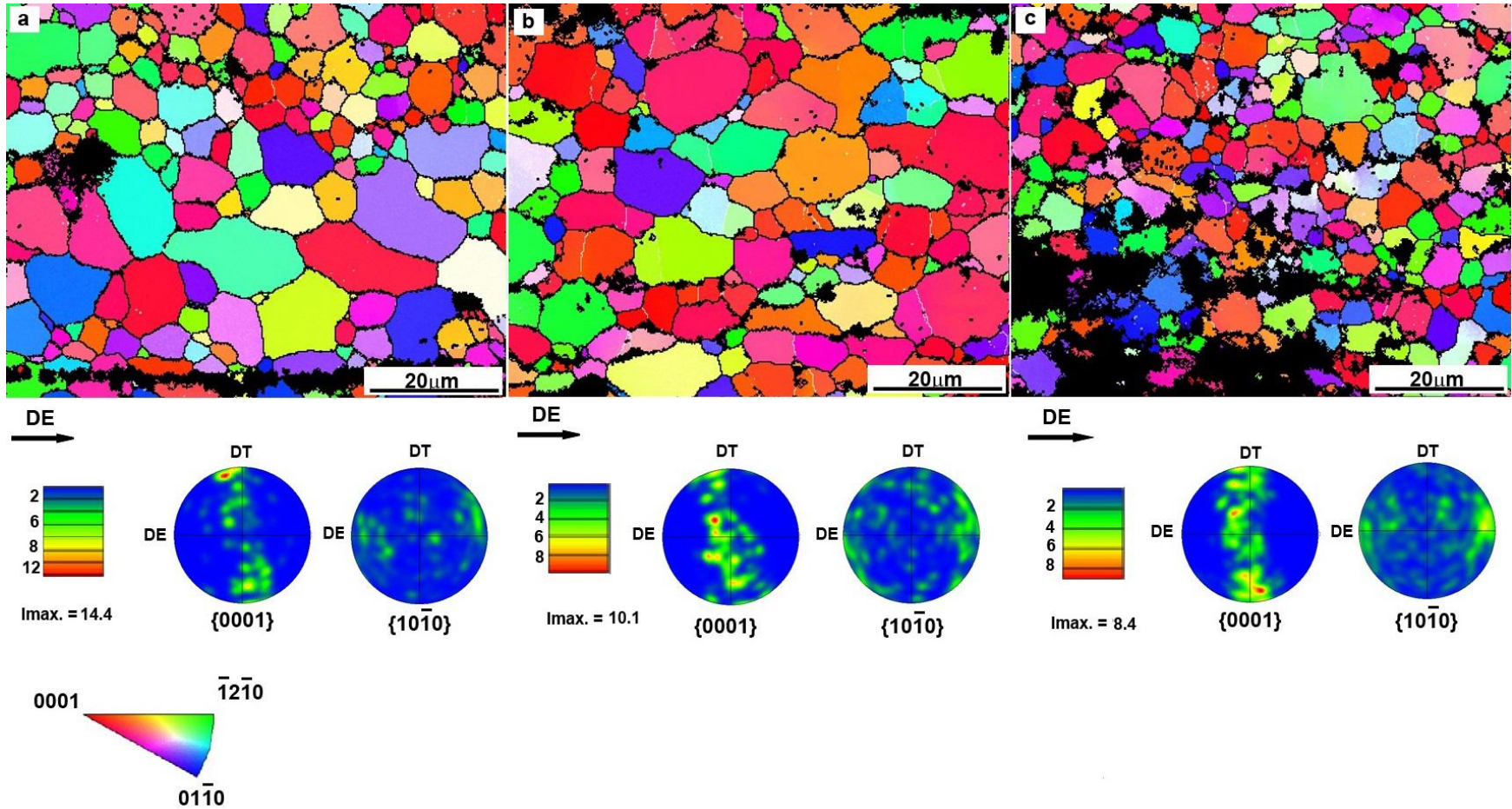


Figura 4.21: OIM y figuras de polos correspondientes obtenidos en la aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C, ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} y 300 °C, para (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

Influencia de la velocidad de deformación:

Las Figuras 4.22 y 4.23 presentan los mapas de EBSD con las correspondientes figuras de polos para el material ensayado a alta velocidad de deformación, 10^{-2} s^{-1} , y temperaturas entre 200 y 300 °C.

A ambas temperaturas, la zona de cabeza presenta la microestructura inicial del material extruido con un tamaño de grano próximo a las 4 μm y grandes zonas sin recrystalizar que contribuyen con una fuerte textura basal, con intensidades máximas de 22 y 26 respectivamente (Figuras 4.22a y 4.23a). La estabilidad microestructural de esta zona, pese a las altas temperaturas de ensayo, es atribuible a la corta duración de los ensayos de tracción. En la zona de ensayo, sin embargo, la formación de subgranos queda manifiesta por la presencia de fronteras de bajo ángulo en el interior de los granos más gruesos. En el caso de la aleación deformada a 200 °C, aún se distinguen algunas áreas sin recrystalizar, si bien la textura basal de esta zona se suaviza (4.22b y 4.23b). Finalmente, en la zona de fractura la recrystalización es completa. Los granos son equiaxiales con tamaños próximos a la micra que proporcionan una textura más aleatoria y de menor intensidad y se observa además una ligera redistribución de partículas de segunda fase (Figuras 4.22c y 4.23c).

Por tanto, para velocidades altas, del orden de 10^{-2} s^{-1} , se determinó un cambio en el mecanismo de deformación, con valores elevados del exponente de tensión, próximos a 6-7 que indican que la deformación está controlada por un mecanismo que implica el deslizamiento de dislocaciones en la matriz de magnesio.

Velocidad = 10^{-2} s^{-1} y $T = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$

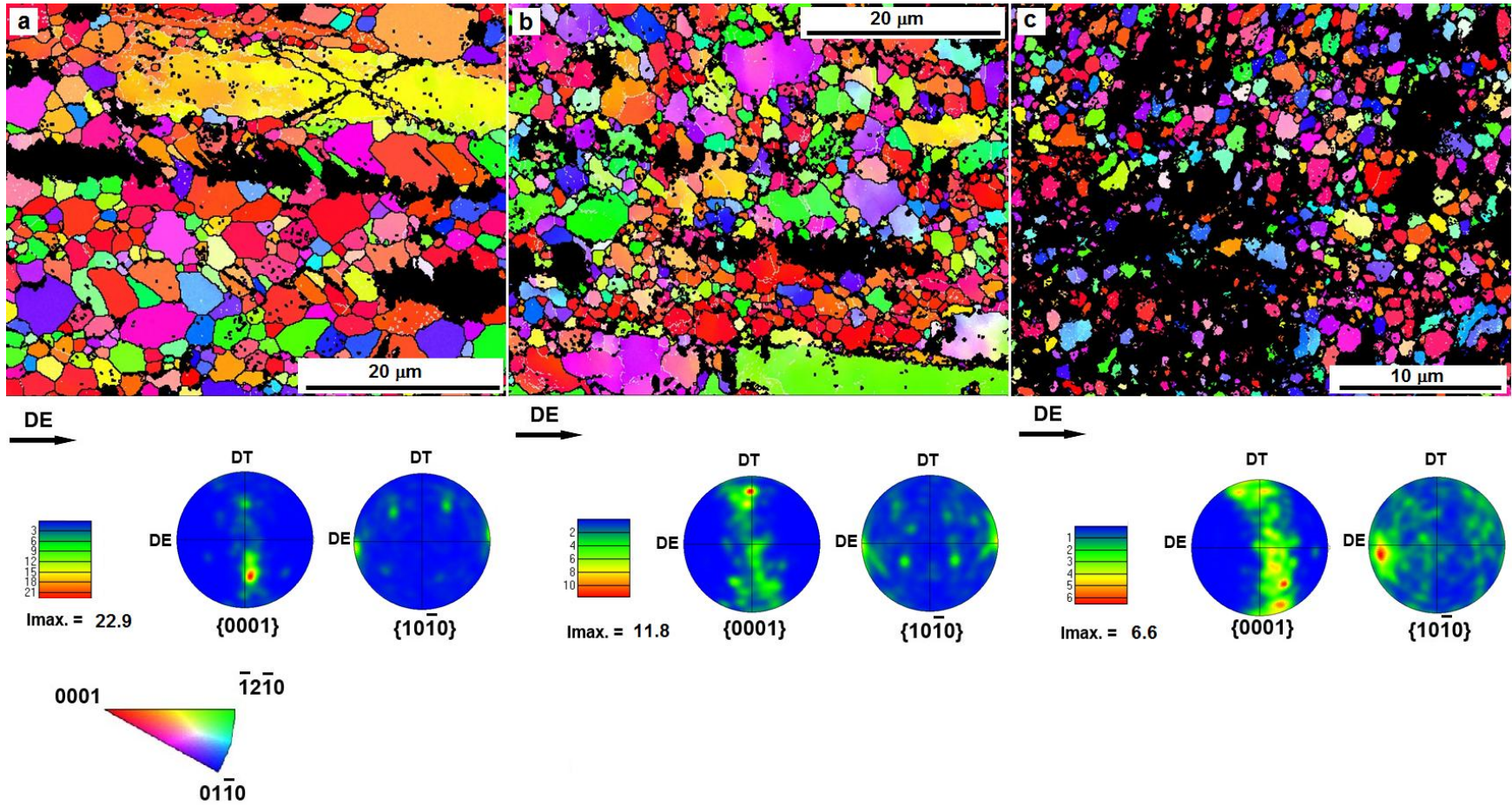


Figura 4.22: OIM y figuras de polos correspondientes obtenidos en la aleación 6-1 colada y extruida a $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ensayada a velocidad de 10^{-2} s^{-1} y $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, para (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

Velocidad = 10^{-2} s^{-1} y $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$

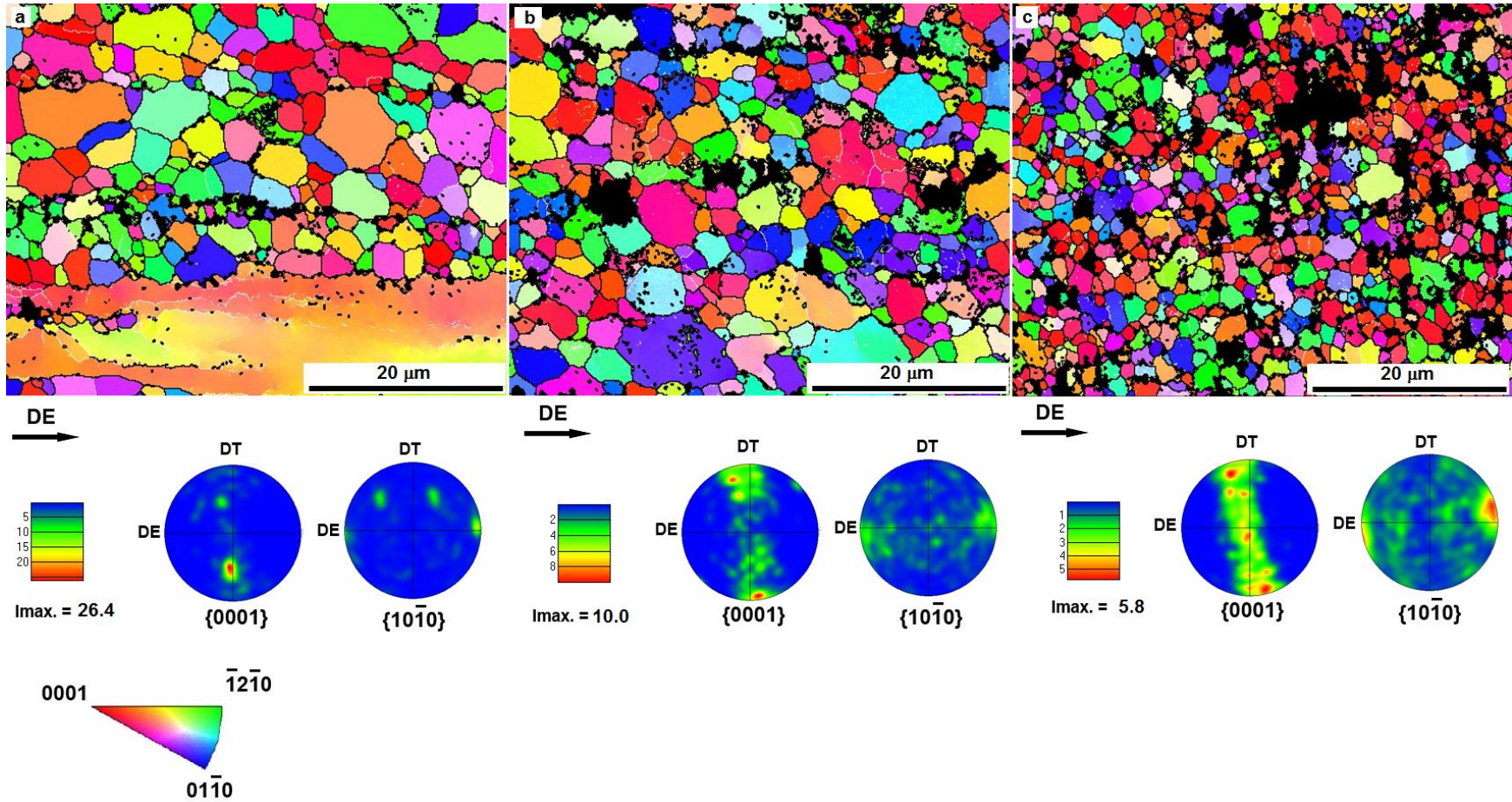


Figura 4.23: OIM y figuras de polos correspondientes obtenidos en la aleación 6-1 colada y extruida a $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, ensayada a velocidad de 10^{-2} s^{-1} y $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, para (a) la zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

4.2 ALEACIÓN Mg-6Zn-1Y-1Mn

4.2.1 Aleación colada

4.2.1.1. Caracterización microestructural

La aleación Mn1 en estado de colada presenta una estructura dendrítica similar a la de la aleación ternaria (Figura 4.24a). Se distinguen claramente dos fases: una fase oscura correspondiente a las dendritas de magnesio y una fase clara, localizada en el espacio interdendrítico como grandes partículas y en el interior de las dendritas de magnesio como partículas más pequeñas. A mayores aumentos la fase situada en el espacio interdendrítico, generalmente en los puntos triples, presenta una estructura eutéctica. A su vez, es posible distinguir una extensa precipitación de finas partículas en el interior de las dendritas, como se observa en la Figura 4.24b, de una fase más pesada que la matriz de magnesio dada su tonalidad clara.

Con el fin de determinar la naturaleza de las diferentes fases, se realizaron microanálisis semicuantitativos en diferentes zonas de la muestra (espectros de 1 a 4) y los resultados se recogen en la Tabla 4.6. La matriz está constituida por magnesio con átomos de cinc en solución sólida y una pequeña cantidad de átomos de manganeso (espectro 1). Los microanálisis realizados en el espacio interdendrítico (eutéctico (espectro 2), partícula (espectro3) y punto triple (espectro 4)) revelan una composición similar a la de la Fase I presente en la aleación ternaria, manteniendo una relación atómica Zn/Y cercana a 6 y con un contenido bajo, pero no insignificante, de átomos de manganeso (1.1 at. %).

A su vez, las partículas nanométricas situadas en el interior de la matriz de magnesio presentan elevados contenidos de manganeso, aunque no ha sido posible confirmar la composición exacta de esta fase, ya que los microanálisis de partículas tan pequeñas se ven muy influidos por la

contribución de las zonas circundantes. Los espectros de dispersión de energía de la matriz y de las partículas con elevado contenido en manganeso se comparan en la Figura 4.24b.

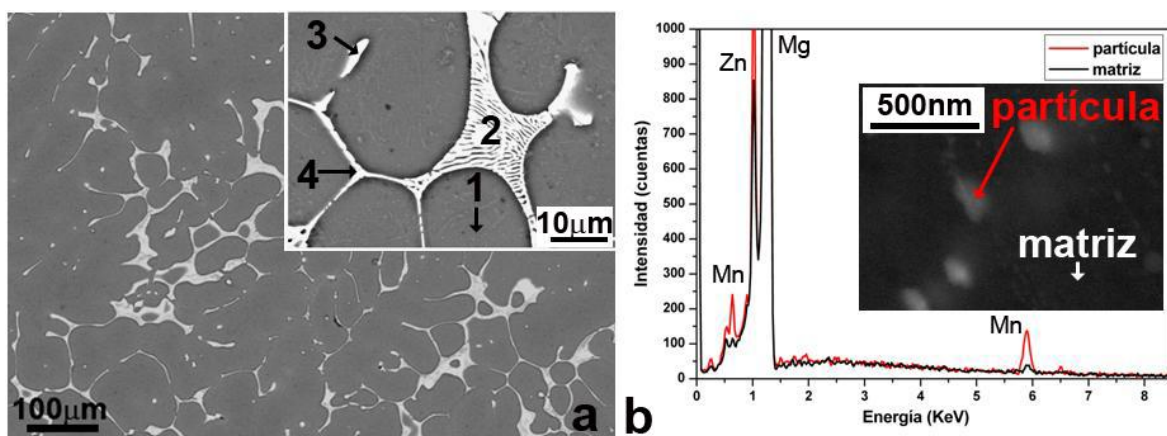


Figura 4.24: Aleación Mn1 colada. (a) Imagen de electrones retrodispersados y detalle a superiores aumentos de las fases analizadas, (b) Espectros de dispersión de energía de la matriz y de la partícula con alto contenido en manganeso.

Tabla 4.6: Aleación Mn1 colada: Resultados microanalíticos semicuantitativos por dispersión de energía (EDS) en el MEB de los puntos señalados en la micrografía de la Figura 4.24.

Región analizada	Mg (at.%)	Zn (at.%)	Y (at.%)	Mn (at.%)
1 (matriz)	97.5	1.9	0.1	0.5
2 (eutéctico)	45.9	46.2	6.8	1.1
3 (partícula)	39.8	50.8	8.6	0.8
4 (punto triple)	70.4	24.6	4.4	0.6

La estabilidad térmica de las fases presentes en la aleación se estudió mediante DSC. La Figura 4.25 muestra el ciclo de calentamiento de 350 hasta 650 °C con el equipo convencional de la aleación Mn1 en estado de colada. Se detectan tres reacciones endotérmicas, cuyos picos aparecen a 459, 488 y 623 °C, respectivamente. Estas transformaciones son similares a las detectadas en la aleación ternaria. El primer pico, precedido por un hombro, se asocia con la disolución de la Fase I y su posterior transformación en la Fase W. Como se comprueba en la Figura 4.26, la Fase I permanece estable hasta 440 °C. A esta temperatura, coincidente con la disolución de la Fase I, comienza a aparecer la Fase W, sugiriendo que se forma a expensas de la

Fase I previamente disuelta. Cercano a la disolución de la Fase I, en el ciclo de calentamiento DSC (Figura 4.25) aparece un pico más suave y menos energético que corresponde a la fusión de la Fase W. Esta fase, permanece estable hasta 470 °C, valor cercano al establecido para la fusión de dicha fase en aleaciones Mg-Zn-Y-Zr [4,6]. Por último, el tercer pico es el más energético y corresponde a la fusión de las dendritas de magnesio.

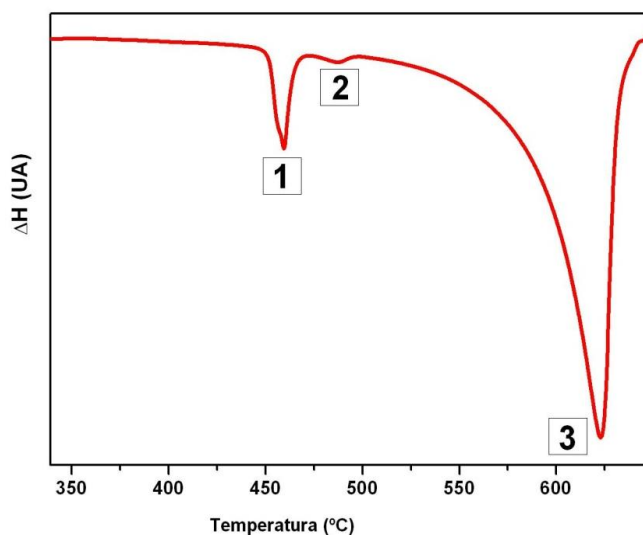


Figura 4.25: Aleación Mn1 colada. Curva DSC de calentamiento a 15 °C/min.

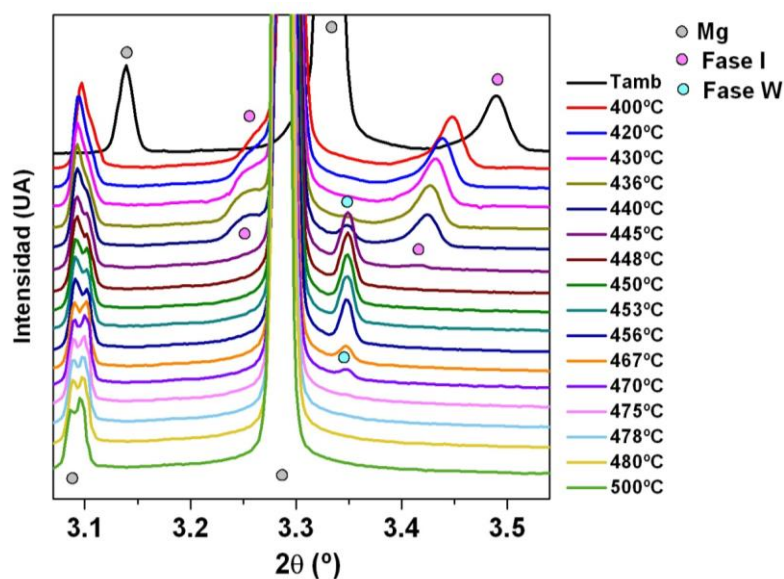


Figura 4.26: Aleación Mn1 colada. Espectros de difracción de rayos X obtenidos mediante radiación sincrotrón durante un ciclo de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 500°C a una velocidad de 20 °C/min.

4.2.1.2. Caracterización mecánica

Dureza

En la Tabla 4.7 se recogen los resultados de los ensayos de dureza realizados en la aleación Mn1 en estado de colada. La dureza de la aleación es similar a la de la aleación ternaria en estado de colada (50 HV). Sin embargo, la adición de manganeso causa un aumento apreciable de la dureza de la matriz, un 19 % mayor respecto al valor de la aleación ternaria (69.8 HV).

Tabla 4.7: Aleación Mn1 colada. Dureza y microdureza Vickers en la matriz y en el espacio interdendrítico.

Aleación Mn1 colada	HV
Dureza (10 Kg)	56.7 ± 3.7
Matriz (10 g)	82.8 ± 4.8
Eutéctico (Mg +Fase I) (10 g)	192.0 ± 4.6

4.2.2 Aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C

4.2.2.1. Caracterización microestructural

Mediante DRX se comprueba que la extrusión a 300 °C no altera la naturaleza de las fases presentes en el material colado. En el correspondiente espectro de difracción (Figura 4.27) los picos de mayor intensidad corresponden a la matriz de magnesio, y el resto de picos se atribuyen a las segundas fases presentes en la aleación; entre ellas, se distingue la Fase I, coincidente con la detectada en la aleación ternaria. Los picos menos intensos, algunos de ellos solapados con picos de magnesio y de la Fase I, se asocian a la Fase α -Mn, y son seguramente debidas a las pequeñas partículas ricas en manganeso presentes dentro de las dendritas de magnesio en la aleación en estado de colada.

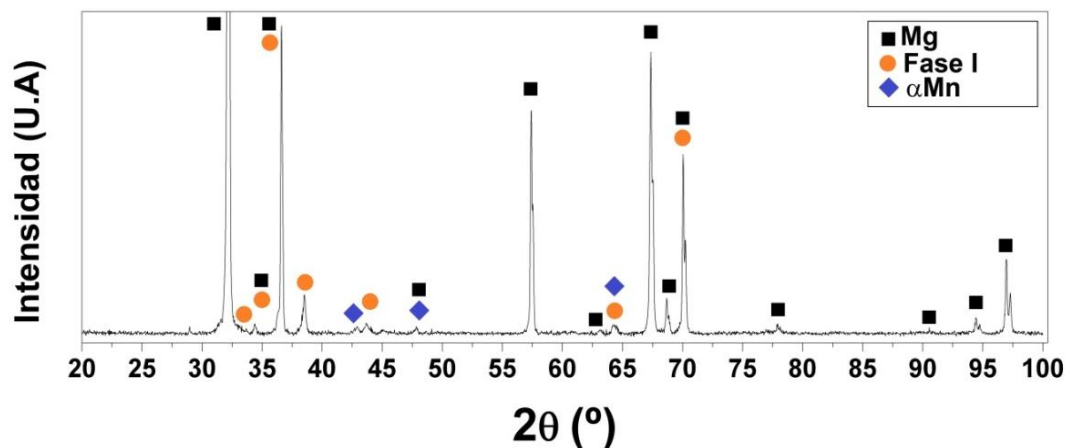


Figura 4.27: Aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C. Espectro de DRX.

La sección longitudinal de la aleación extruida que se presenta en la Figura 4.28 muestra como las segunda fases se orientan en la dirección de extrusión (fase clara). A mayores aumentos, se observa que junto a las partículas de segunda fase más gruesas con tamaños alrededor de 1 μm , se observan una dispersión muy fina de partículas nanométricas distribuidas en la matriz, bastante similar a la observada en la aleación colada, tal y como revela en el recuadro de la micrografía de la Figura 4.28.

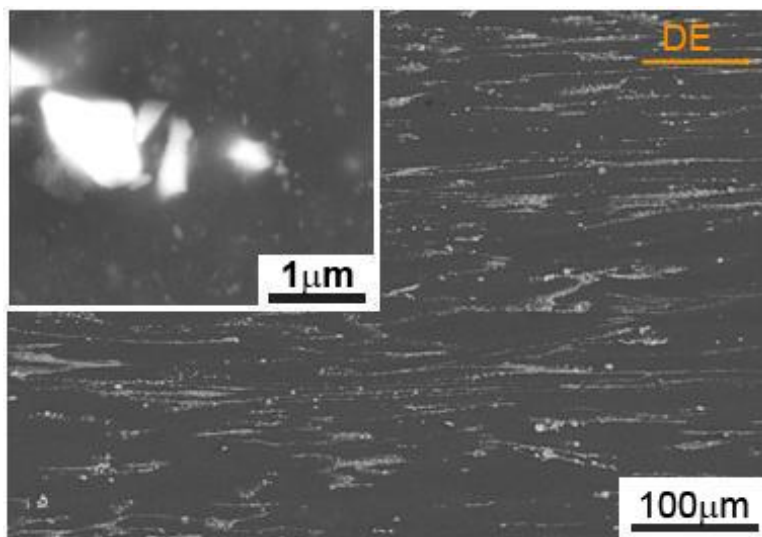


Figura 4.28: Aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C. Imagen de electrones retrodispersados y detalle a superiores aumentos.

Los microanálisis semicuantitativos obtenidos en la matriz y en las partículas gruesas (Figura 4.29a) se presentan en la Tabla 4.8. La matriz de magnesio contiene cinc en solución sólida y concentraciones menores de manganeso e itrio, este último en cantidades prácticamente inapreciables. La composición de las partículas de mayor tamaño (espectro 2) es idéntica a la determinada en la aleación en estado de colada, con una relación Zn/Y próxima a la de la Fase I y una concentración baja, pero no irrelevante, de manganeso. La presencia de manganeso en la Fase I sugiere que los átomos de este elemento puede sustituir a los átomos de cinc dentro de su red cristalina, que podría explicarse por la pequeña diferencia en tamaño atómico existente entre ambos elementos (1.26 Å para el Mn y 1.38 Å para el Zn).

Por otro lado, los espectros de dispersión de energía de la matriz y de las partículas nanométricas (Figura 4.29b) evidencian un enriquecimiento en cinc y manganeso en las partículas, similar al detectado en los precipitados analizados en la aleación en estado de colada. Por tanto, se puede concluir que las fases identificadas concuerdan plenamente con las detectadas por DRX.

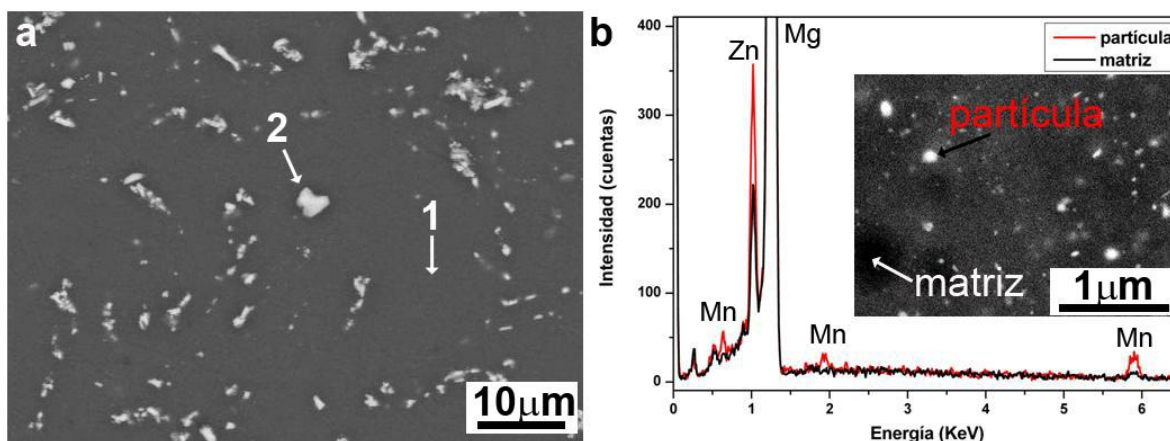


Figura 4.29: Aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C. (a) Imagen de electrones retrodispersados de la sección transversal, (b) Espectros de dispersión de energía de la matriz y de la partícula con alto contenido en manganeso.

Tabla 4.8: Aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C. Resultados microanalíticos semicuantitativos en el MEB.

Región analizada	Mg (at.%)	Zn (at.%)	Y (at.%)	Mn (at.%)
1 matriz	97.1	2.3	0.1	0.5
2 partícula gruesa	37.4	53.2	8.3	1.1

Mediante MET se realizó una caracterización más detallada de las segundas fases para conocer su morfología, tamaño y distribución, especialmente en el caso de las partículas nanométricas. Las Figuras 4.30 (a, b, c y d) muestran los diagramas de difracción de electrones de la partícula identificada como Fase I mostrada en la imagen de campo claro 4.30e. Los diagramas de difracción de electrones que se obtienen son los característicos de la Fase I con simetría 2, simetría espejo, simetría 3 y simetría 5, que confirman que esta fase es la Fase I. A mayores aumentos se visualiza en el interior de la matriz de magnesio una elevada densidad de precipitados con diferente morfología, como se aprecia en la imagen de campo claro Figura 4.30f. Las medidas semicuantitativas de microanálisis por EDS (Tabla 4.9) han facilitado la identificación de las diferentes fases. Así, las partículas esféricas y ovaladas con un tamaño medio de 100 nm se han identificado como Fase I (Figura 4.30g). Por otra parte, las partículas esféricas con diámetros que oscilan entre 10 y 100 nm contienen una elevada concentración de manganeso, un contenido de cinc similar al de la matriz y prácticamente sin itrio, por lo que podrían corresponder a la fase α -Mn. Finalmente, los precipitados alargados ricos en cinc con un tamaño medio de 33 nm de ancho y 181 nm de largo, como muestran las Figuras 4.30 (f y h) podrían asociarse a la fase MgZn_2 de acuerdo con los precipitados observados en aleaciones de Mg-Zn-Y-Zr y Mg-Zn-Gd [4, 13], aunque también pudieran corresponderse con la fase Mg_4Zn_7 detectada en aleaciones de Mg-Zn-Gd cuya morfología es similar a la observada experimentalmente [14, 15] su baja fracción en volumen explica que no fuera detectada mediante DRX.

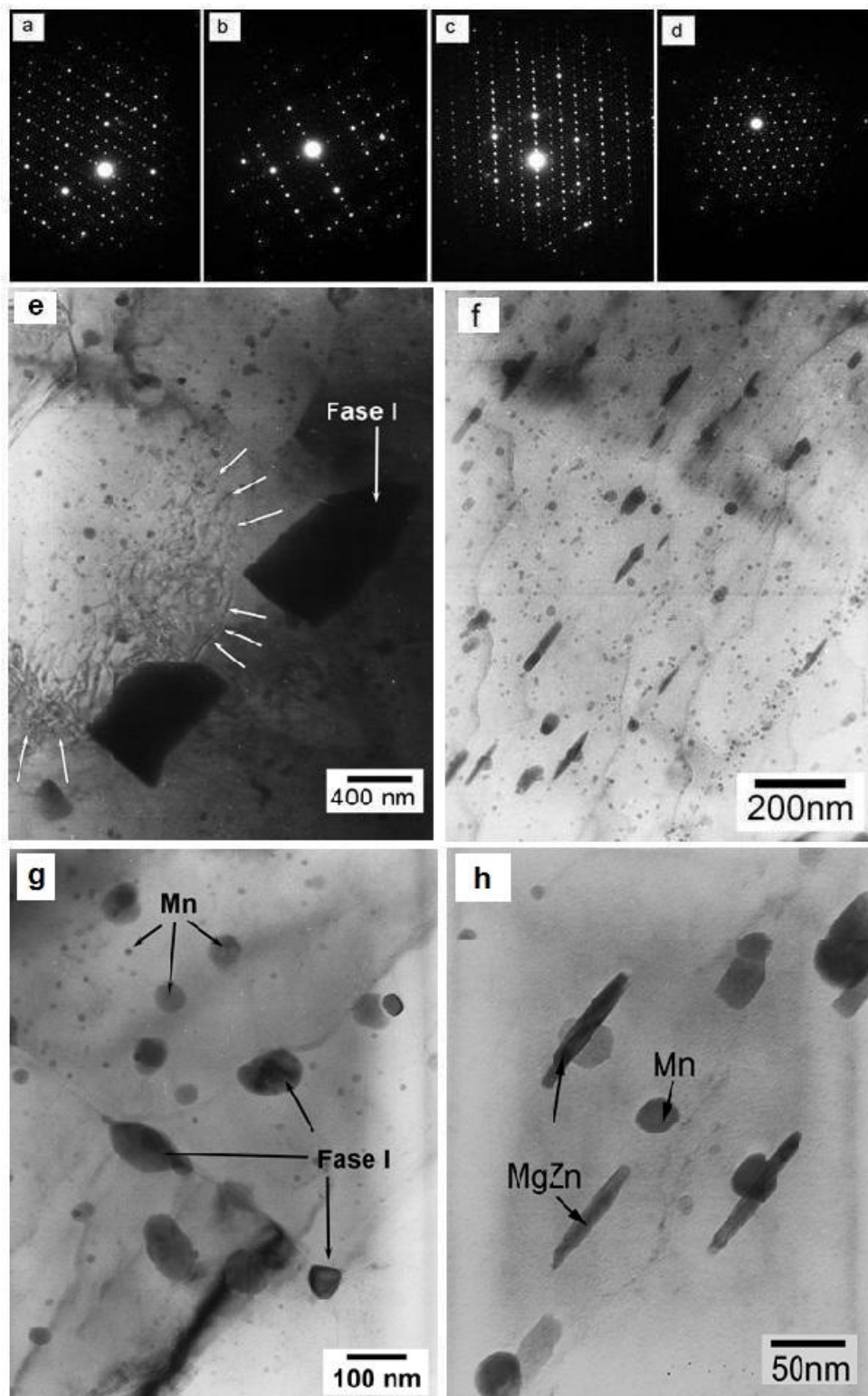


Figura 4.30: Aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C. Diagrama de difracción de electrones de la Fase I: (a) simetría 2, (b) simetría espejo, (c) simetría 3, y (d) simetría 5. (e) Imagen de campo claro de partículas gruesas de segunda fase y (f, g, y h) partículas de diferente morfología en el interior del grano.

Tabla 4.9: Aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C. Microanálisis semicuantitativos por dispersión de energía (EDS) en el MET de la matriz y precipitados con distinta morfología.

	Mg (at.%)	Zn (at.%)	Y (at.%)	Mn (at.%)
matriz	98.3	1.4	0.1	0.2
1 Fase I	68.6	26.2	4.1	1.1
2 α-Mn	64.3	1.5	0.0	35.2
3 MgZn	82.7	13.1	0.5	1.9

El tamaño de partícula de las segundas fases, gruesas y finas, y sus correspondientes fracciones en volumen fueron calculadas mediante microscopía cuantitativa a partir de micrografías MEB y MET, respectivamente. La fracción en volumen de fases gruesas es del 7.8 %, superior al de la aleación ternaria, y el tamaño medio de partícula (d_{fase}) de 1 μm . Asimismo, la fracción en volumen de partículas finas es del 1.3 % y el tamaño medio (d_{pp}) de 18 nm. La distribución de tamaños de ambas clases de partículas, gruesas y finas, se representan en los histogramas de la Figura 4.31.

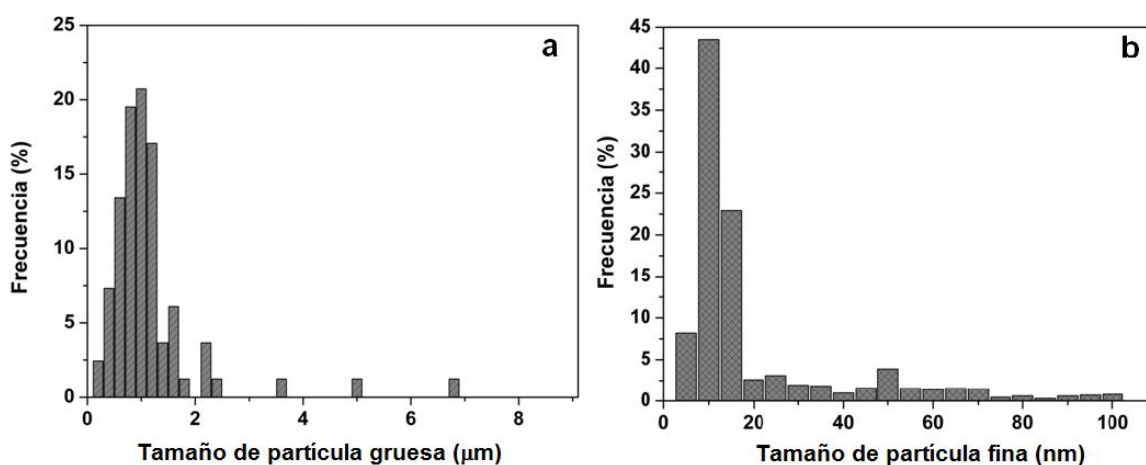


Figura 4.31: Aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C. (a) Distribución del tamaño de partícula gruesa de segunda fase, (b) distribución del tamaño de precipitado.

La morfología y tamaño de grano tras el proceso de extrusión se estudió en la sección longitudinal de la muestra atacada químicamente (Figura 4.32a). La matriz de magnesio presenta una estructura de grano bimodal en la que coexisten zonas de tamaño de grano muy fino con amplias zonas de grano grueso alargadas en la dirección de extrusión. Mediante análisis de imagen en micrografías de MEB se calculó el tamaño del grano recrystalizado, el tamaño de las áreas sin recrystalizar y la fracción en volumen de grano fino recrystalizado y grano grueso sin recrystalizar. De acuerdo con la distribución de tamaño de grano recrystalizado tras la extrusión, ilustrado en el histograma de la Figura 4.32b, el tamaño de grano medio del grano recrystalizado es de 2.1 μm . El tamaño del grano sin recrystalizar, por el contrario, es muy heterogéneo puesto que oscila entre 2 y 40 μm de anchura y entre 24 y 400 μm de longitud, siendo su fracción en volumen el 8.4 %.

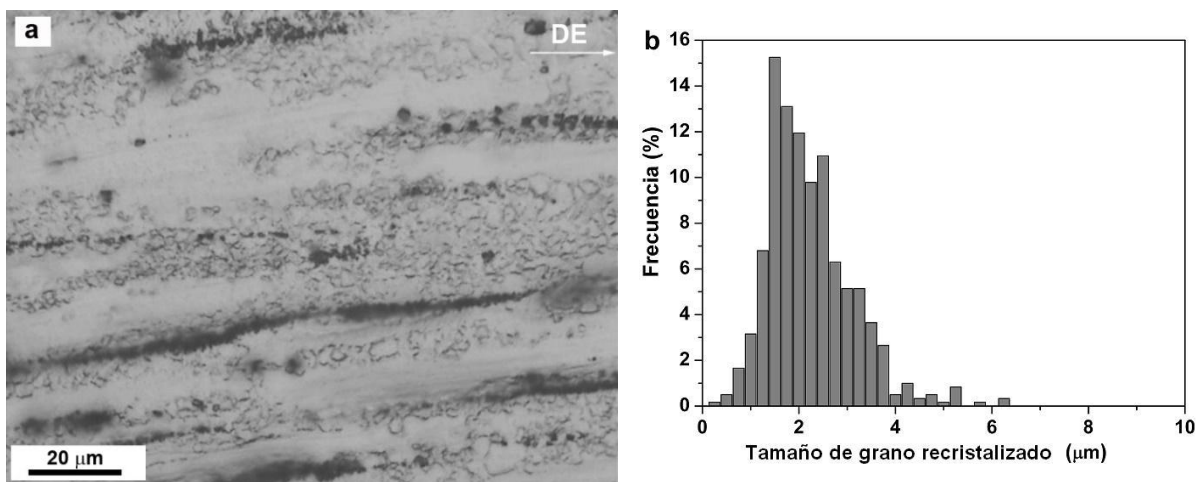


Figura 4.32: Aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C. (a) Micrografía óptica de la sección longitudinal atacada, (b) distribución del tamaño grano recrystalizado.

La textura de las barras extruidas se determinó mediante las técnicas de DRX y EBSD. En la Figura 4.33 se presentan las figuras de polos de los planos basales $\{0001\}$ y prismáticos $\{10\bar{1}0\}$ obtenidas mediante DRX. Se observa una orientación preferente de los planos basales paralelos a la dirección de extrusión que contribuyen con una intensidad máxima ≈ 9 , por lo que se trata de una textura basal suave muy parecida a la que presenta la aleación ternaria.

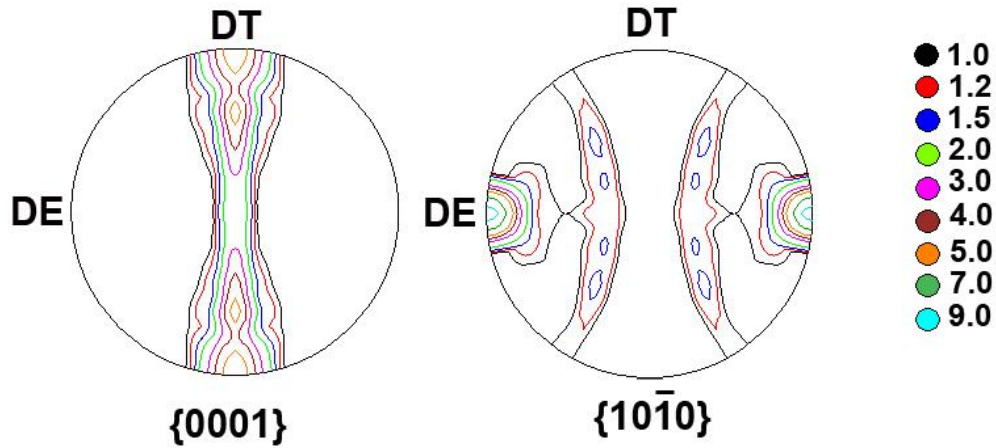


Figura 4.33: Aleación M1 colada y extruida a 300 °C. Figuras de polos calculadas correspondientes a los planos $\{0001\}$ y $\{10\bar{1}0\}$ obtenidos mediante DRX.

En la Figura 4.34 se presenta el OIM junto con las correspondientes figuras de polos. El mapa EBSD revela una estructura de grano bimodal donde coexisten zonas de grano muy fino y grandes áreas alargadas en la dirección de extrusión. Las figuras de polos correspondientes indican que existe una fuerte componente basal, atribuida fundamentalmente a los granos gruesos alargados que no han recrystalizado durante el proceso de extrusión. Asimismo, en el interior de estos granos se forman fronteras de bajo ángulo (líneas blancas), que son indicativas de la deformación acumulada en los granos durante el proceso de extrusión, si bien es insuficiente para que se produzca la recrystalización.

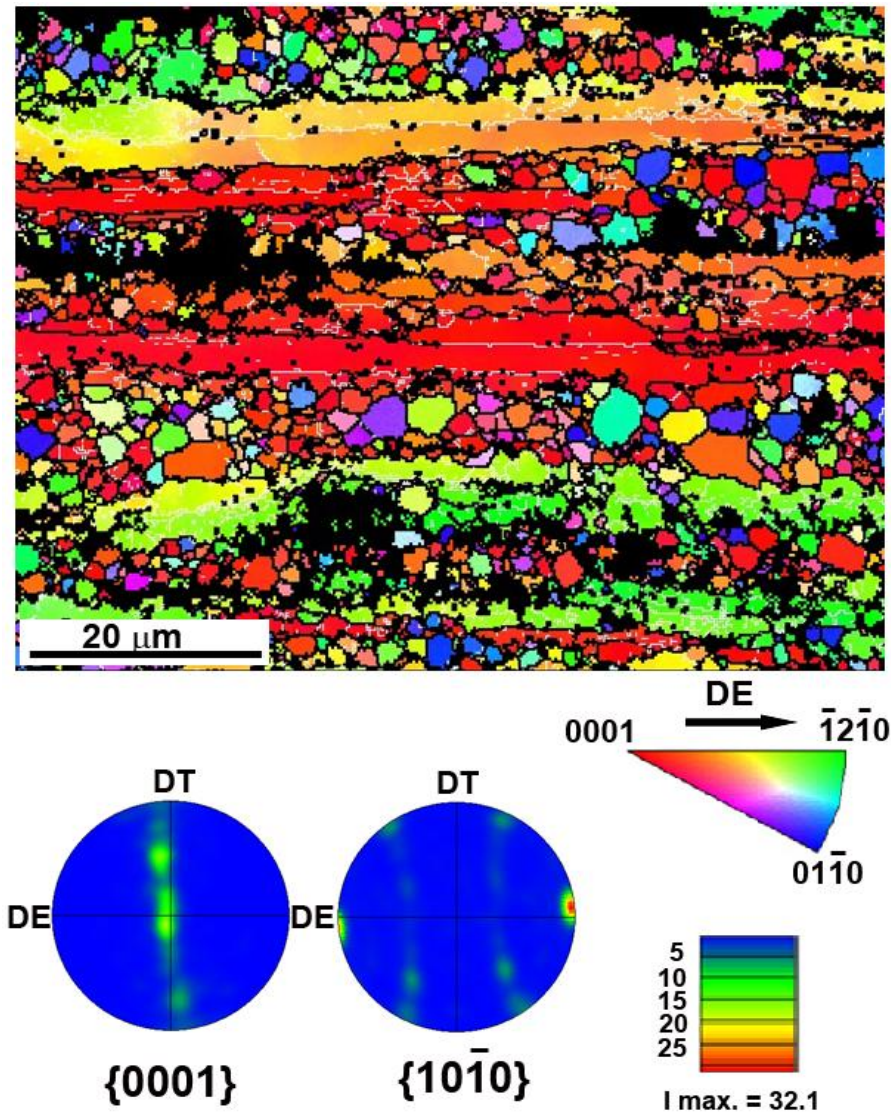


Figura 4.34: Aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C. OIM y FIP junto con las figuras de polos correspondientes a los planos $\{0001\}$ y $\{10\bar{1}0\}$.

La Tabla 4.10 recoge los principales parámetros microestructurales medidos.

Tabla 4.10: Aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C. Parámetros microestructurales: naturaleza de las fases (Fases), fracción en volumen de segundas fases ($V_{V\text{fase}}$), tamaño de partículas de segunda fase (d_{fase}), fracción en volumen de precipitados ($V_{V\text{pp}}$), tamaño de precipitados (d_{pp}), fracción en volumen de áreas sin recrystalizar ($V_{V\text{UnDRX}}$), fracción en volumen de área recrystalizada ($V_{V\text{rec}}$), tamaño de grano recrystalizado (TG), distribución de tamaño de grano (DTG) e intensidad de textura (I).

	Mn1 colada extruida a 300 °C
Fases	Mg ₃ Zn ₆ Y (Fase I)+ α Mn + MgZn
$V_{V\text{ fase}}$ (%)	7.8 \pm 1.4
d_{fase}(μm)	1.0 \pm 0.2
$V_{V\text{pp}}$ (%)	1.3 \pm 0.1
d_{pp}(nm)	18 \pm 2
$V_{V\text{UnDRX}}$(%)	8.4 \pm 1.2
$V_{V\text{rec}}$(%)	resto (82.5)
TG (μm)	2.1 \pm 0.1
DTG	bimodal
I	9

La estabilidad térmica de la aleación extruida a 300 °C se estudió mediante DSC. La Figura 4.35 muestra la curva DSC obtenida mediante el equipo convencional, en el ciclo de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 650 °C, si bien solo se representa el intervalo de temperaturas de 350 a 650 °C en el cual se registran las transformaciones. Se detectan tres reacciones endotérmicas idénticas a las detectadas en la aleación en estado de colada, desplazadas hacia temperaturas ligeramente mayores como consecuencia de la mayor velocidad de calentamiento empleada durante el ensayo. El primer pico presenta un hombro que indica la superposición de dos picos muy próximos asociados a la disolución de la Fase I y su consiguiente transformación a Fase W. Como demuestran los difractogramas obtenidos simultáneamente durante el calentamiento (Figura 4.36), la Fase I permanece estable hasta una temperatura de 450 °C, para desaparecer por encima de esta temperatura. Además, a 433 °C, comienza a formarse la Fase W no presente inicialmente en la barra extruida en detrimento de la Fase I. El segundo pico en la curva DSC (Figura 4.35) es mucho menos energético y se asocia a la fusión de la Fase W originada una vez concluida la primera transformación. Esta fase permanece estable hasta 488 °C. Por

último, el pico más energético corresponde a la fusión de las dendritas de magnesio a una temperatura de 639 °C.

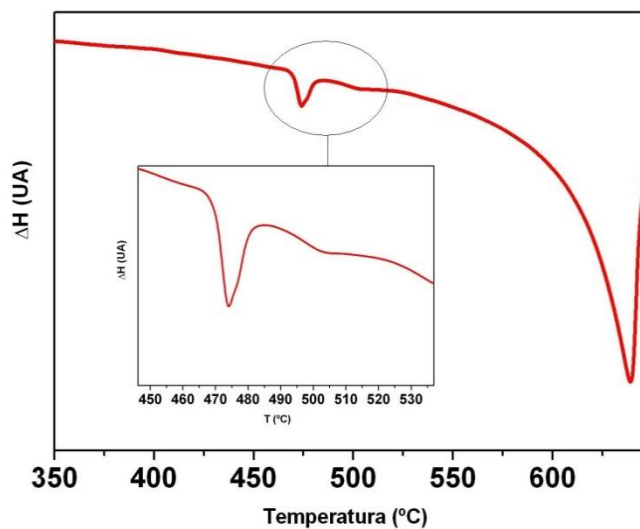


Figura 4.35: Aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C. Curva DSC de calentamiento a 20 °C/min.

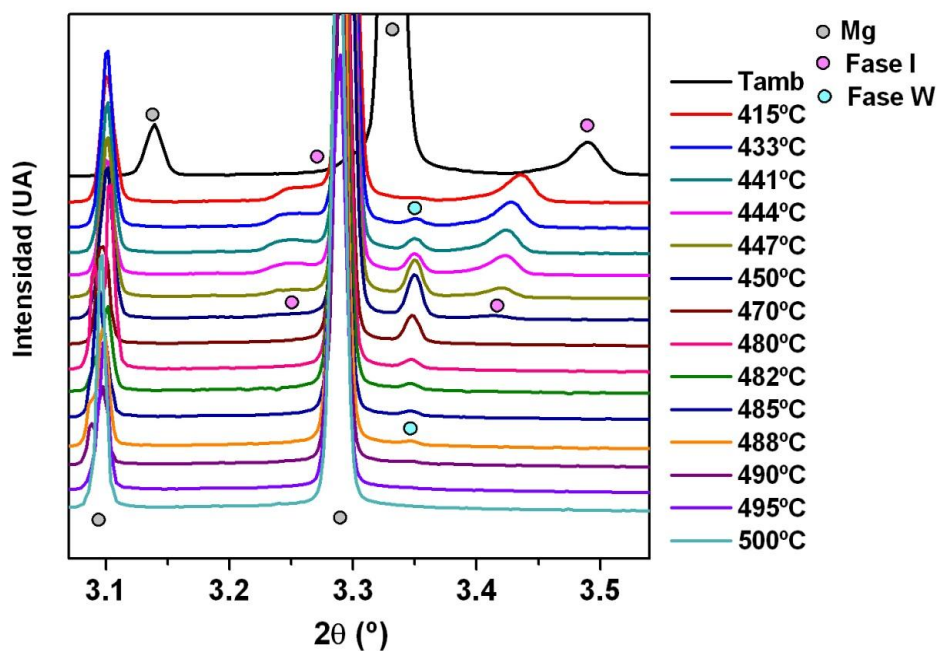


Figura 4.36: Aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C. Espectros de difracción de rayos X obtenidos mediante radiación sincrotrón durante un ciclo de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 500 °C a una velocidad de 20 °C/min.

4.2.2.2. Caracterización mecánica

Dureza

El procesamiento de la aleación por extrusión a 300 °C produce un aumento de la dureza del 33 % con respecto al valor en el estado de colada (56.6 HV) (Tabla 4.11).

Tabla 4.11: Aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C. Dureza Vickers.

Aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C	HV
Dureza (10 Kg)	75.5 ± 0.7

Comportamiento en tracción

Influencia de la temperatura de ensayo:

La evolución del comportamiento mecánico con la temperatura de la aleación extruida se estudió mediante ensayos de tracción. En la Figura 4.37 se representan las curvas tensión real-deformación real en el intervalo 25-350 °C, a una velocidad de deformación inicial constante de 10^{-4} s^{-1} . Los valores del límite elástico ($\sigma_{0.2}$), resistencia máxima ($R_{\text{máx}}$) y alargamiento a rotura (e) extraídos de las curvas se recogen en la Tabla 4.12. Asimismo, la evolución del límite elástico, resistencia máxima y alargamiento en función de la temperatura se muestran en la Figura 4.38. Al igual que sucedía en la aleación ternaria, se distinguen dos regiones con un comportamiento mecánico que difiere sustancialmente. En el primer intervalo, T_{amb} -200 °C las curvas presentan una región de endurecimiento una vez superado el límite elástico. Conforme aumenta la temperatura, del límite elástico y la resistencia máxima disminuyen gradualmente (Figura 4.38). El segundo intervalo, que corresponde a los ensayos por encima de 200 °C, se caracteriza por una caída

acusada del límite elástico que va acompañada de un aumento significativo de la plasticidad que se traduce en grandes alargamientos.

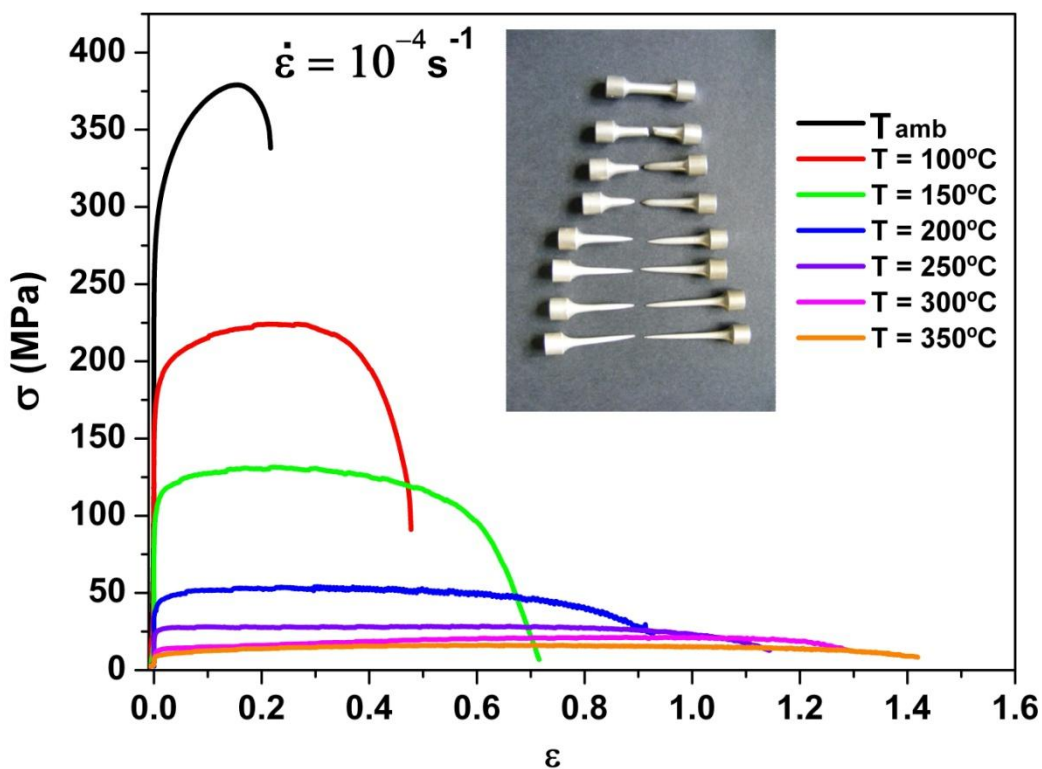


Figura 4.37: Aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C. Curvas tensión real-deformación real a diferentes temperaturas a 10^{-4} s^{-1} y comparativa de las probetas deformadas.

Tabla 4.12: Aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C. Valores del límite elástico, resistencia máxima y alargamiento a rotura a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	R_{max} (MPa)	Alargamiento (%)
T_{amb}	269	379	29
100	164	224	63
150	96	131	105
200	38	53	153
250	23	28	214
300	11	21	265
350	9	15	313

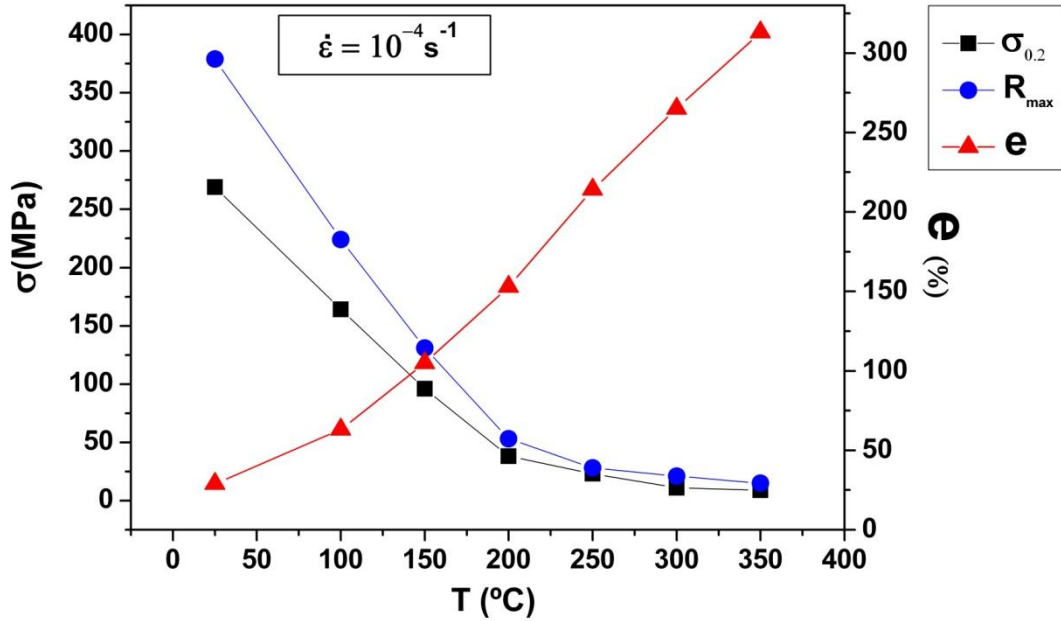


Figura 4.38: Aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C. Evolución con la temperatura del límite elástico ($\sigma_{0.2}$), resistencia máxima (R_{max}) y alargamiento a rotura (e) en muestras ensayadas a 10^{-4} s^{-1} .

Estudio de los mecanismos de deformación a temperaturas intermedias y altas:

Con el propósito de determinar los mecanismos de deformación que operan cuando el material se deforma a temperaturas intermedias y altas se ha determinado la dependencia de la tensión con la velocidad de deformación mediante dos tipos de ensayo: ensayos de tracción a rotura a velocidad de deformación constante (rotura) y ensayos de tracción con cambios en la velocidad de deformación (saltos).

La Figura 4.39 muestra las curvas tensión real-deformación real a velocidades de deformación comprendidas entre 10^{-2} y 10^{-4} s^{-1} y temperaturas en el rango de 200 y 350 °C. A cada temperatura de ensayo se presenta una imagen de las probetas ensayadas. Como es habitual, el límite elástico y la resistencia máxima crecen con la velocidad de deformación. Asimismo, las curvas presentan un cierto grado de endurecimiento a bajas velocidades de deformación (10^{-4} s^{-1}) y temperaturas altas (300 y 350 °C).

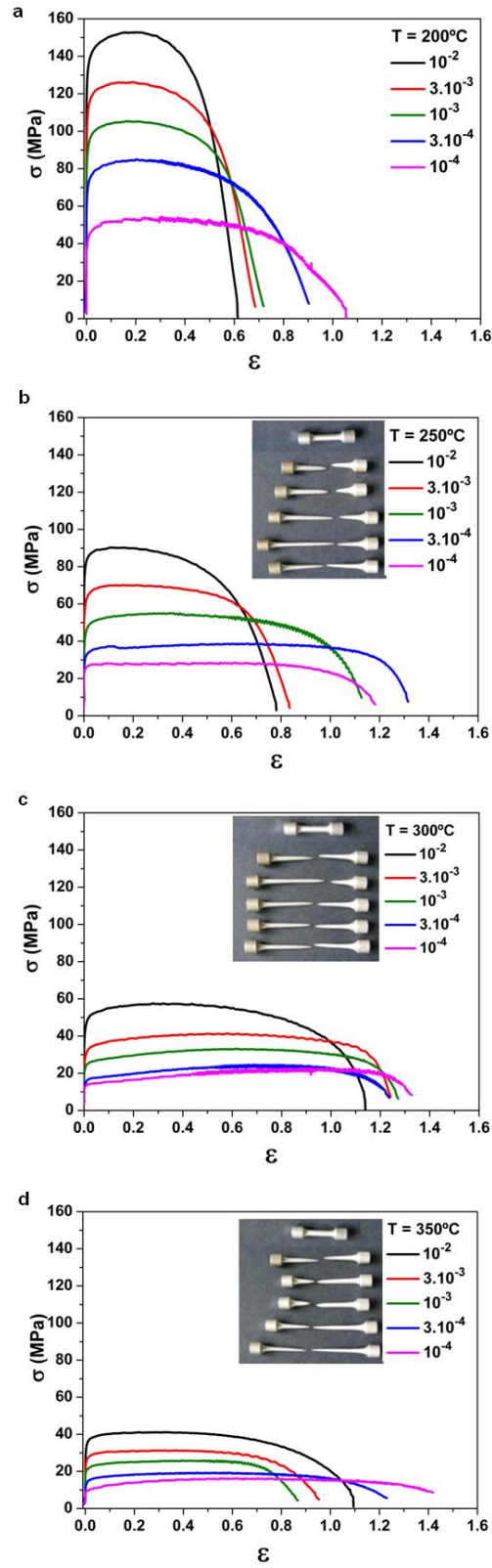


Figura 4.39: Aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C. Curvas de tensión real-deformación real, a diferentes velocidades de deformación, en el intervalo de temperaturas 200-350 °C.

En la Figura 4.40 se representan las curvas de velocidad de deformación frente a la tensión en el estado estacionario, en el intervalo de temperaturas de 200-350 °C, empleando los datos obtenidos tanto en los ensayos de saltos en la velocidad de deformación (símbolos sólidos) como los provenientes de los ensayos de tracción a rotura (símbolos vacíos). Se observa que para temperaturas altas (300 y 350 °C), los datos obtenidos de los ensayos de saltos y de los ensayos de tracción a rotura difieren. Este comportamiento, ya descrito con anterioridad en la aleación ternaria a temperaturas iguales o superiores a la de extrusión, es consecuencia del engrosamiento que experimenta el grano en los ensayos a rotura al estar sometido a una elevada temperatura durante periodos prolongados de tiempo que se traducen en un aumento progresivo de la tensión en el transcurso del ensayo de tracción.

De acuerdo con las curvas obtenidas a partir de los ensayos de saltos de velocidad, se distinguen dos intervalos de temperatura/velocidad de deformación en los que el exponente de la tensión toma valores muy diferentes. En el primero, el exponente toma un valor próximo a 3 y ocurre en todo el intervalo de temperaturas a bajas velocidades de deformación. Mientras que el segundo se caracteriza por valores del exponente de la tensión entre 6 y 9 que se alcanzan en ensayos a altas velocidades de deformación. La energía de activación Q_{ap} calculada para ambos intervalos es de 99 KJ/mol y 105 KJ/mol respectivamente. Ambos valores, muy próximos, están en consonancia con el valor asociado a la difusión del magnesio a través de las fronteras de grano. Por otra parte, los datos recogidos de los ensayos de tracción a rotura (símbolos vacíos) a 350 °C, presentan una pendiente diferente, indicando un posible cambio en el mecanismo de deformación. En todo el intervalo de velocidades, el exponente de la tensión es próximo a 5, que correspondería a un mecanismo que implica movimiento de dislocaciones. Los exponentes de tensión calculados en los diferentes intervalos de temperatura y velocidades de deformación se recogen en la Tabla 4.13.

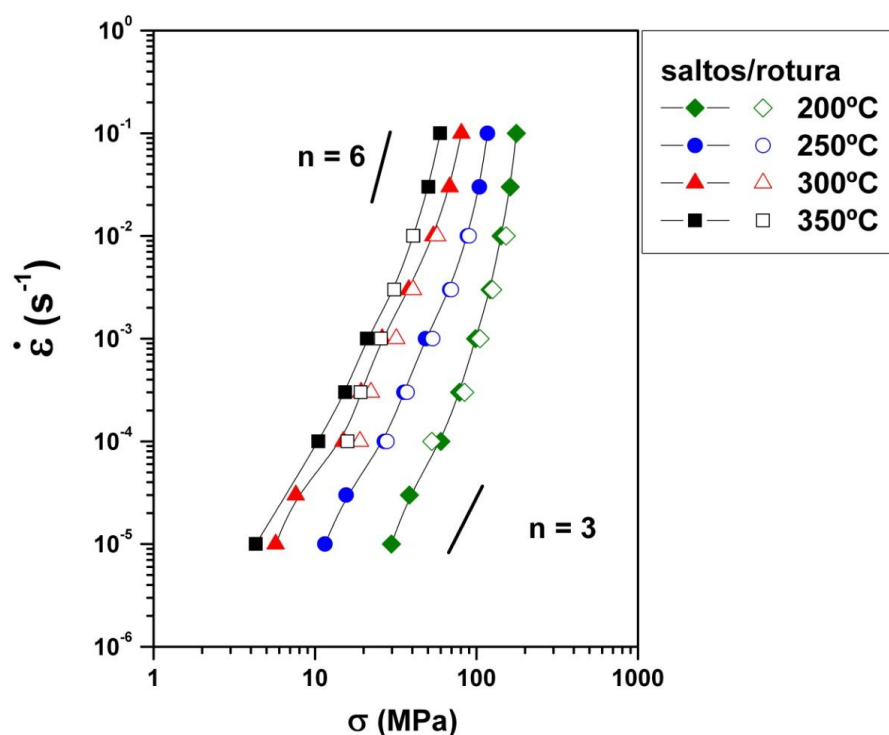


Figura 4.40: Aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C. Curvas velocidad de deformación-tensión de fluencia entre 200 y 350 °C representadas en escala logarítmica.

Tabla 4.13: Aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C. Valores del exponente de tensión n a diferentes temperaturas y velocidades de deformación calculados a partir de ensayos a rotura y de ensayos de cambios en la velocidad de deformación.

Temperatura (°C)	$\dot{\epsilon}$ (s^{-1})	n (saltos)	$\dot{\epsilon}$ (s^{-1})	n (rotura)
200	$10^{-1} - 10^{-3}$	6	$10^{-2} - 3 \cdot 10^{-4}$	6
	$10^{-3} - 10^{-5}$	3	$3 \cdot 10^{-4} - 10^{-4}$	2
250	$10^{-1} - 10^{-3}$	6	$10^{-2} - 10^{-4}$	3
	$10^{-3} - 10^{-5}$	3		
300	$10^{-1} - 10^{-2}$	6	$10^{-2} - 3 \cdot 10^{-4}$	6
	$10^{-2} - 10^{-5}$	3	$3 \cdot 10^{-4} - 10^{-4}$	3
350	$10^{-1} - 3 \cdot 10^{-3}$	6	$10^{-2} - 10^{-4}$	5
	$3 \cdot 10^{-3} - 10^{-5}$	3		

Análisis fractográfico de las muestras ensayadas:

La superficie de fractura de la aleación ensayada a temperatura ambiente a una velocidad de 10^{-4} s^{-1} se presenta en la Figura 4.41. En la Figura 4.41a, que muestra una vista general de la probeta, se observa cierta estricción que indica el carácter dúctil de la fractura. Igualmente se comprueba que la fractura comienza en un extremo de la superficie de la probeta que posteriormente se propaga hacia el lado opuesto de la misma. A mayores aumentos en las imágenes de electrones secundarios (Figuras 4.41 b y d) se diferencian zonas con distinta topología; Por un lado cavidades que albergan partículas de segunda fase en su interior (generadas por el diferente comportamiento mecánico de la matriz y las partículas) y por otra parte zonas más alargadas (señaladas en la imagen 4.41b con flechas), libres de partículas de segunda fase (Figuras 4.41c y e). Estas zonas alargadas evidencian la propagación rápida de la fisura en un plano cristalográfico, que se define como clivaje, y suponen una fractura frágil localizada. La coalescencia de las microcavidades junto al avance rápido de fisuras por clivaje conducen a la rotura total de la probeta.

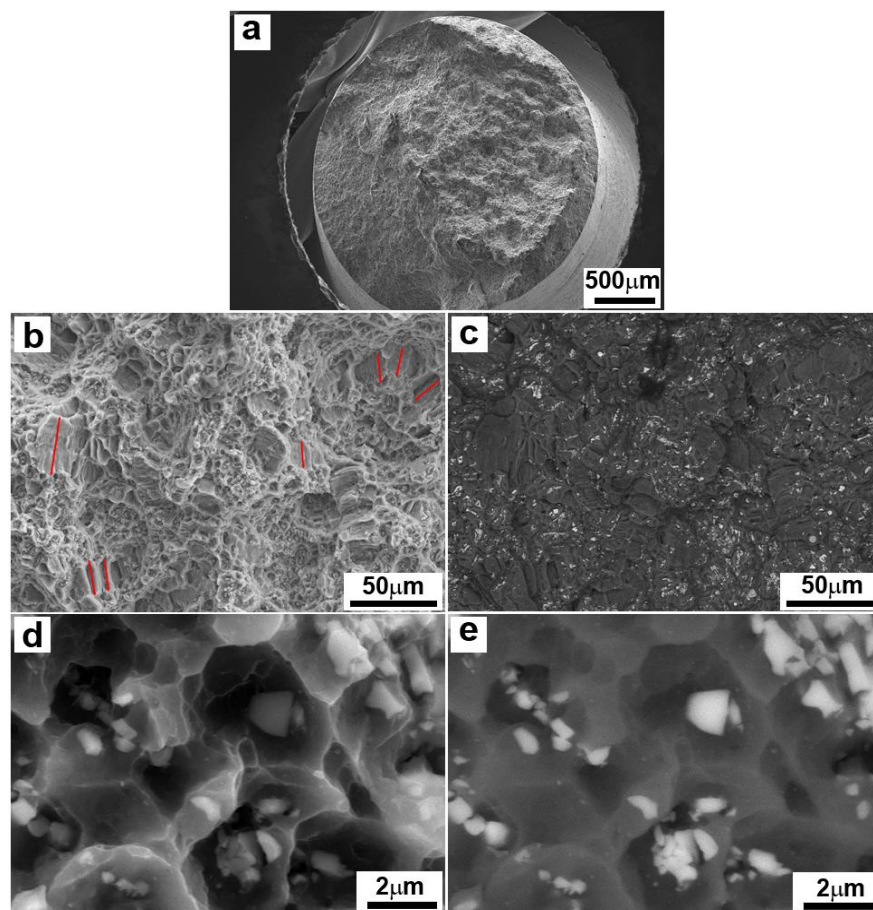


Figura 4.41: Aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C, ensayada a temperatura ambiente a 10^{-4} s^{-1} . Superficie de fractura a diferentes aumentos: (a) (b) y (d) Imagen de electrones secundarios (c) y (e) Imagen de electrones retrodispersados. Las flechas rojas identifican las regiones de la fractura en la que se aprecia clivaje.

Influencia de la temperatura de ensayo en la deformación:

La Figura 4.42 muestra la sección longitudinal de la aleación en tres zonas de la probeta que presentan distinto grado de deformación (zona de cabeza, zona cercana a la fractura y fractura) ensayada a una velocidad de 10^{-4} s^{-1} a temperatura ambiente, 150, 200 y 300 °C.

Las tres primeras micrografías muestran la evolución de la microestructura con la deformación de la probeta a temperatura ambiente, las bandas alternas de magnesio y segundas fases

permanecen paralelas a la dirección de carga, manteniéndose hasta la región donde ocurre la fractura (Figuras 4.42a, b y c). En esta última zona, donde se concentra más deformación se observa claramente como la grieta perpendicular a la dirección de carga, progresa entre las partículas de segunda fase, bordeándolas, tal y como sucedía en la aleación ternaria (Figura 4.42c). Sin embargo, a temperaturas superiores a 150 °C, las partículas en las proximidades de la fractura y en la misma zona de fractura rompen su disposición lineal, y se distribuyen en todas direcciones a consecuencia de la deformación. Tal redistribución es a menudo acompañada con la formación de grandes cavidades (Figura 4.42e, f, h, i, k, l). En general, las partículas de segunda fase mantienen su tamaño original en la zona de fractura, es decir no aparecen ni deformadas ni rotas.

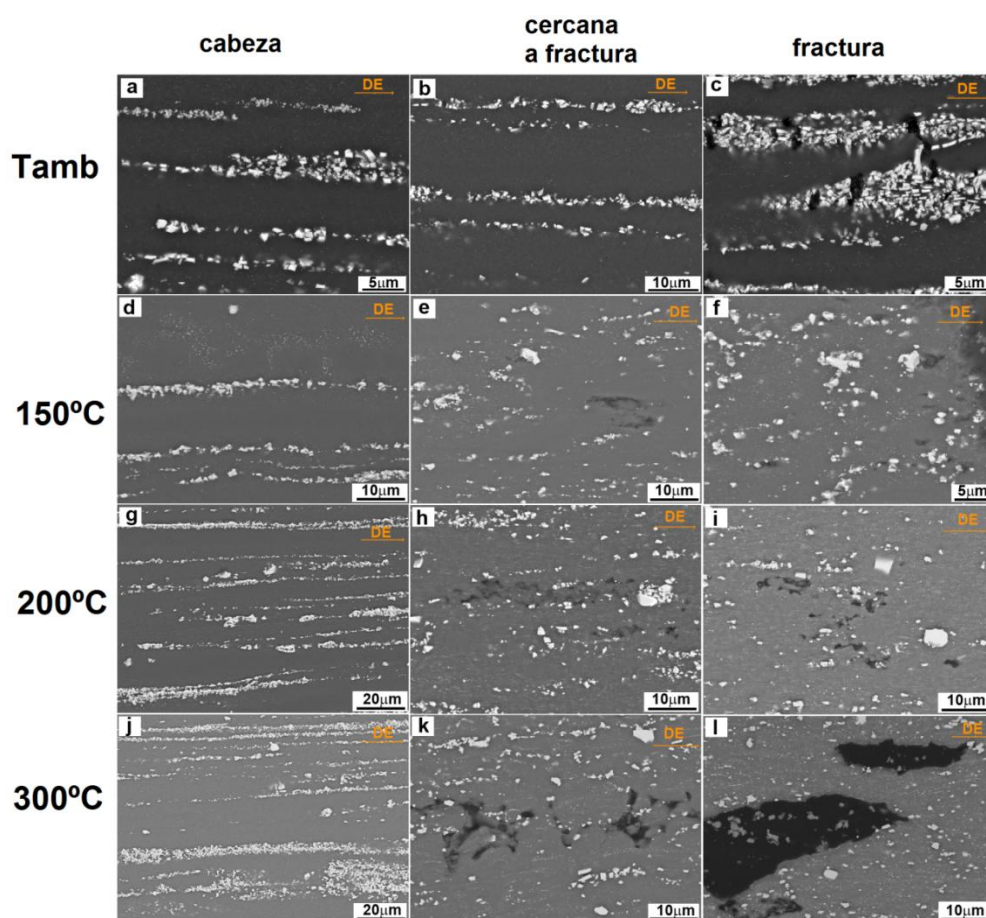


Figura 4.42: Aleación Mn1 colada extruida a 300 °C ensayada a 10^{-4} s^{-1} . Sección longitudinal de las probetas en la zona de cabeza (a, d, g y j), zona cercana a fractura (b, e, h y k) y zona de fractura (c, f, i y l) a varias temperaturas de ensayo.

La evolución microestructural durante la deformación se ha seguido mediante mapas de EBSD.

A temperatura ambiente, en las tres regiones estudiadas se observan grandes zonas sin recrystalizar que contribuyen a aumentar la textura basal, como indican las figuras de polos. Rodeando las áreas gruesas se observan granos equiaxiales finos, de tamaños cercanos a la micra (Figuras 4.43a, b, c).

En el intervalo de temperaturas intermedias (150-200 °C), las zonas sin recrystalizar aún persisten en la zona de cabeza y ensayo, mientras que en la zona de fractura la recrystalización es completa, donde los granos de gran variedad cromática y morfología equiaxial suavizan la textura basal (Figuras 4.44c y 4.45c).

A mayor temperatura (300 °C) las áreas sin recrystalizar desaparecen completamente en la zona de ensayo y se observa un fenómeno de crecimiento de grano (Figuras 4.46b). Ello podría explicar la diferencia en los valores de tensión alcanzados entre los ensayos a velocidad de deformación constante que son más elevados que las tensiones medidas en los ensayos de saltos (ver Figura 4.40). En los primeros podría haber tiempo suficiente durante la deformación para producirse el fenómeno de crecimiento de grano, que implicaría un aumento de la tensión de fluencia. Sin embargo, no existe tiempo suficiente para que se produzca tal crecimiento del grano durante los ensayos de saltos.

Es preciso mencionar que a temperaturas intermedias y altas, el grano en la zona deformada (ensayo y fractura) es equiaxial y que las segundas fases aparecen distribuidas homogéneamente en la zona de fractura, indicativo que el mecanismo de deformación operante corresponde muy probablemente al deslizamiento de las fronteras de grano (DFG), en consonancia con el exponente de tensión $n = 3$ obtenido en las curvas de fluencia (Tabla 4.13).

Velocidad = 10^{-4} s^{-1} y $T.ambiente$:

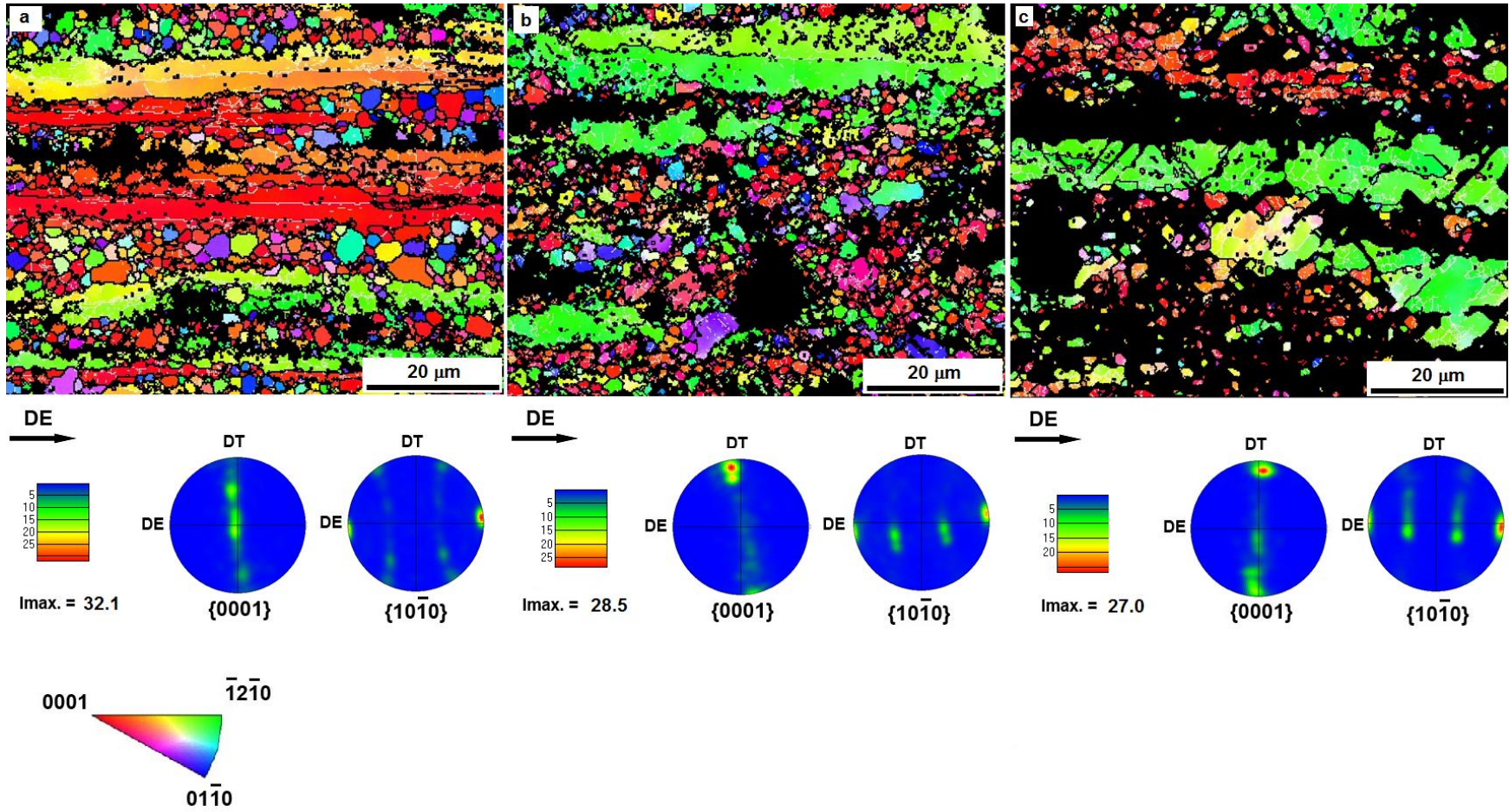


Figura 4.43: OIM y figuras de polos correspondientes obtenidos en la aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C, ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a temperatura ambiente en (a) la zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

Velocidad = 10^{-4} s^{-1} y $T=150 \text{ °C}$:

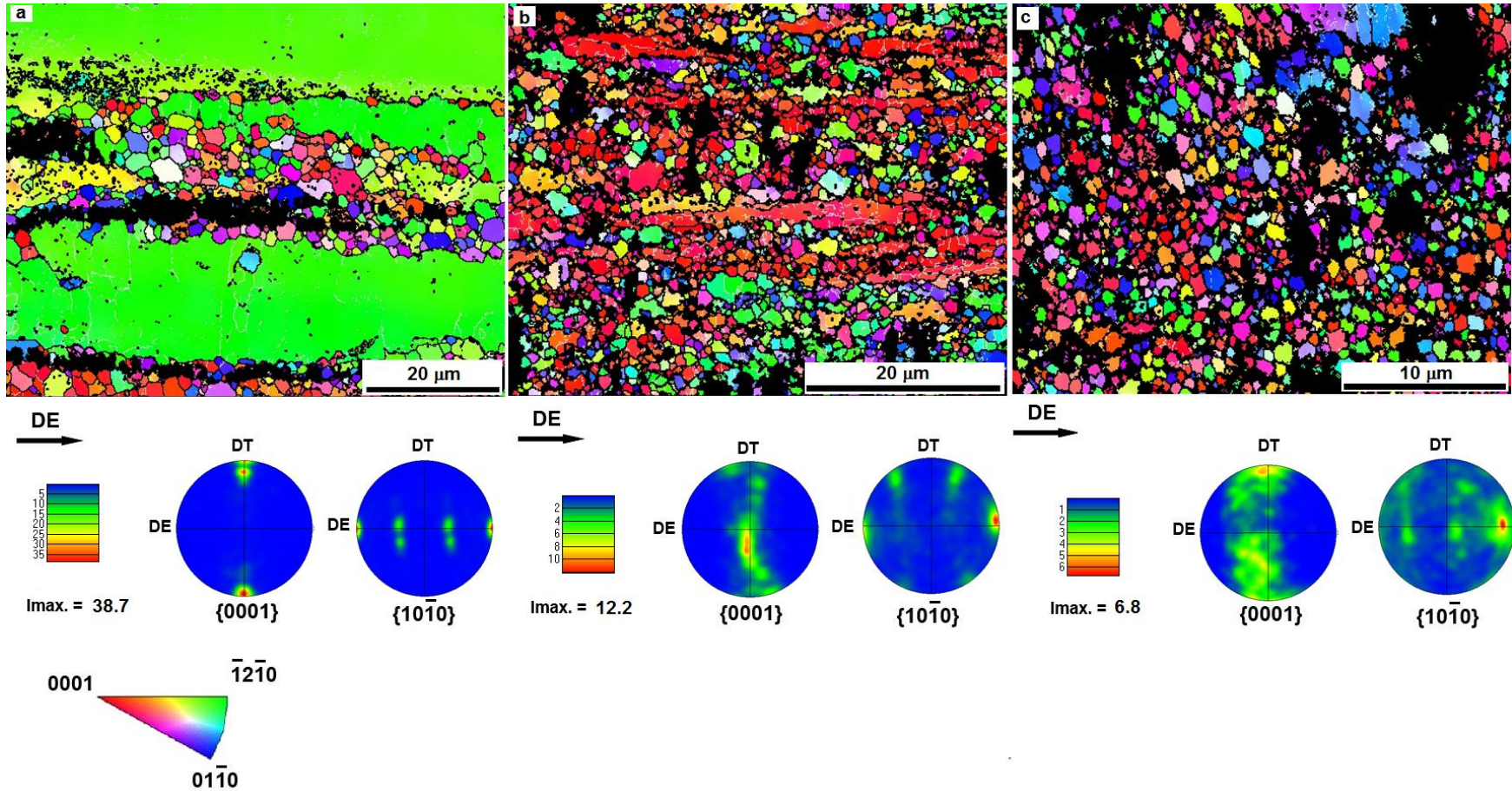


Figura 4.44: OIM y figuras de polos correspondientes obtenidos en la aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C, ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a 150 °C en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

Velocidad = 10^{-4} s^{-1} y $T=200 \text{ °C}$:

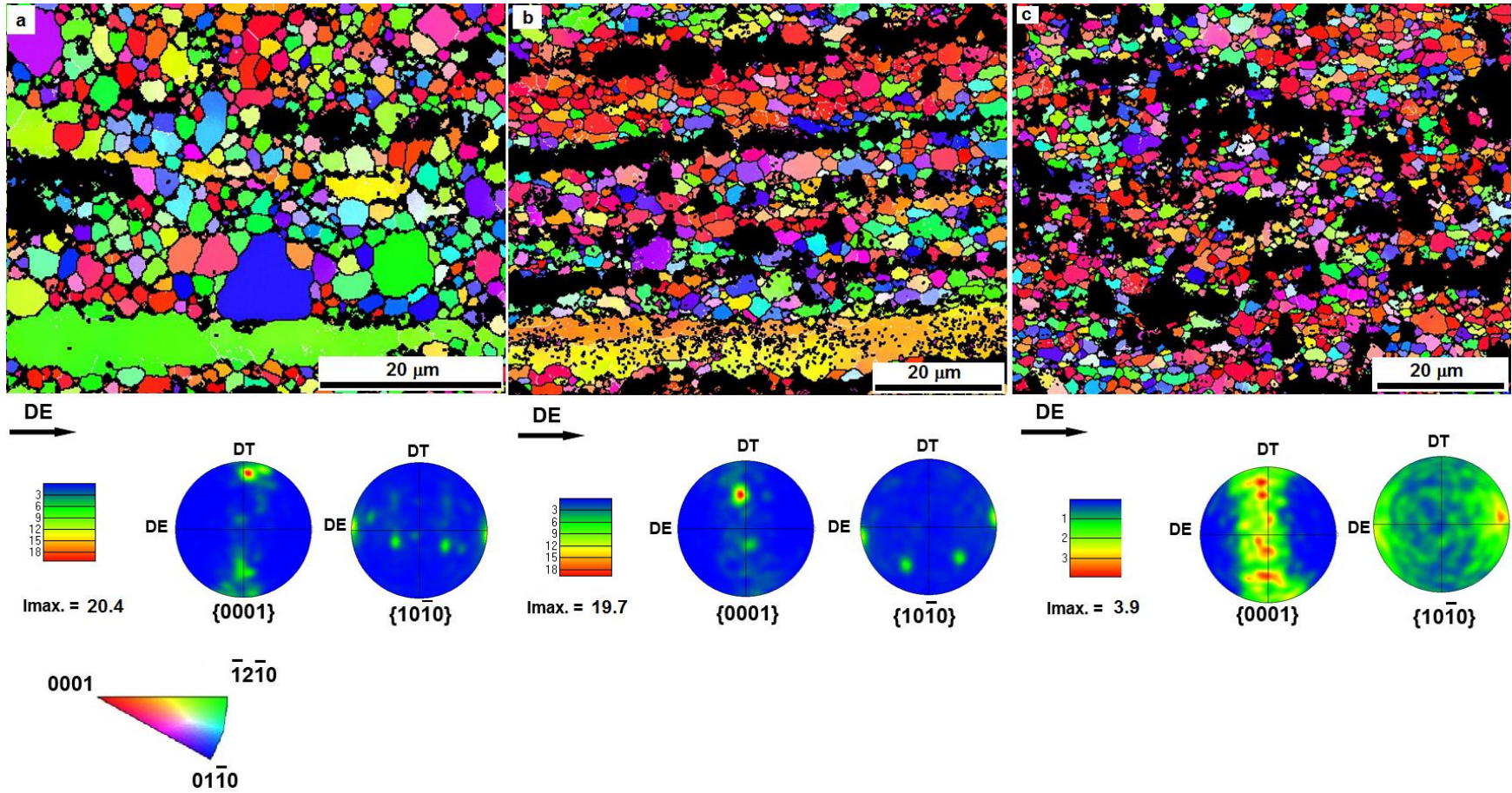


Figura 4.45: OIM y figuras de polos correspondientes obtenidos en la aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C, ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a 200 °C en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

Velocidad = 10^{-4} s^{-1} y $T=300 \text{ °C}$:

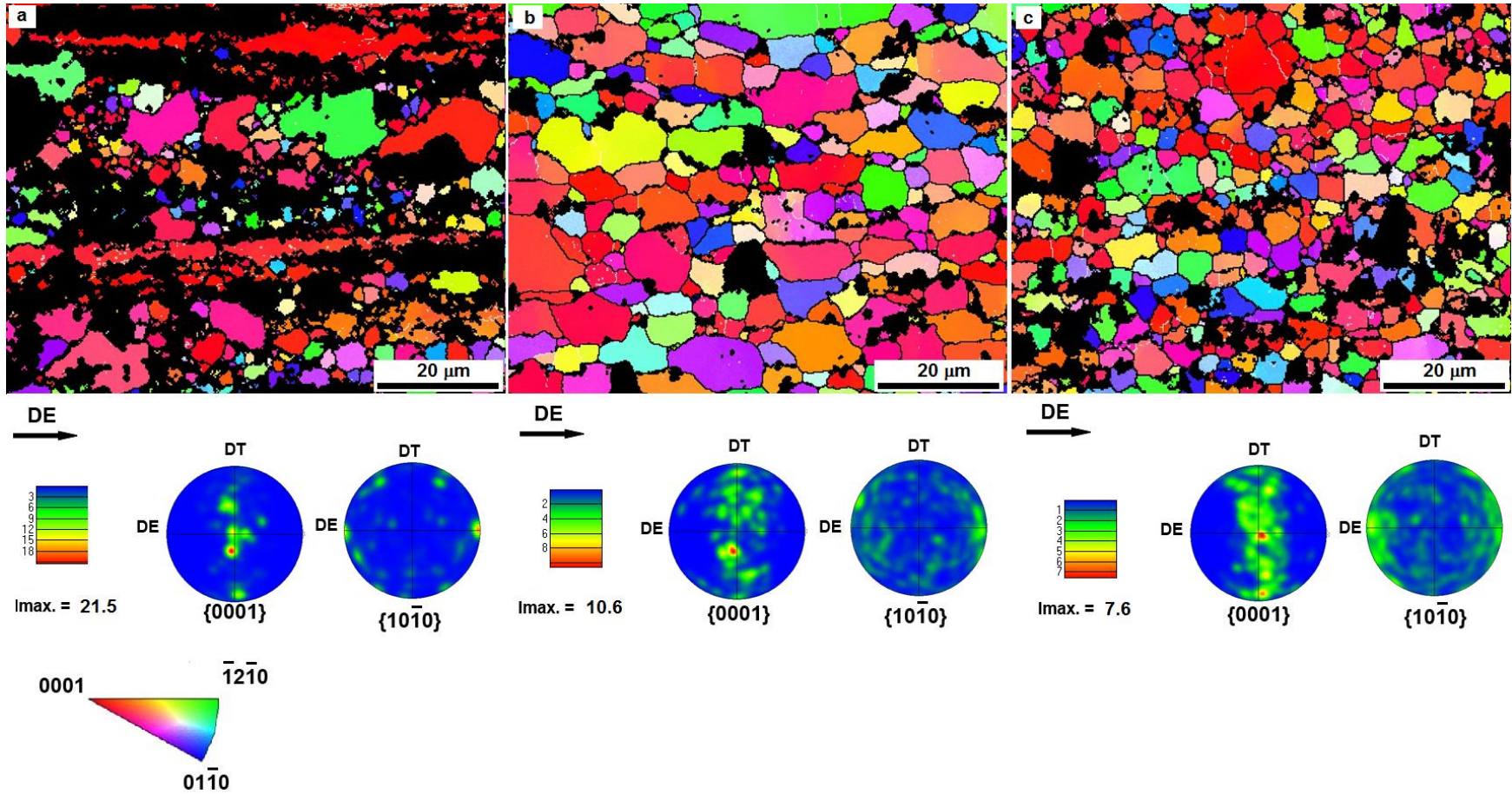


Figura 4.46: OIM y figuras de polos correspondientes obtenidos en la aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C, ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a 300 °C en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

4.2.3 Aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C

4.2.3.1. Caracterización microestructural

La aleación extruida a 400 °C muestra cambios microestructurales respecto a los estados de colada y a la barra extruida a 300 °C en relación con las fases presentes, según se deduce del análisis de los espectros de DRX (Figura 4.47). Aparecen picos de la Fase W y picos de muy baja intensidad a bajos ángulos que bien pudieran corresponderse con compuestos MgZn de estequiometría MgZn_2 y Mg_4Zn_7 . Asimismo, continúan presentes los picos de la Fase I y la Fase αMn , ambas identificadas en la aleación colada y extruida a 300 °C.

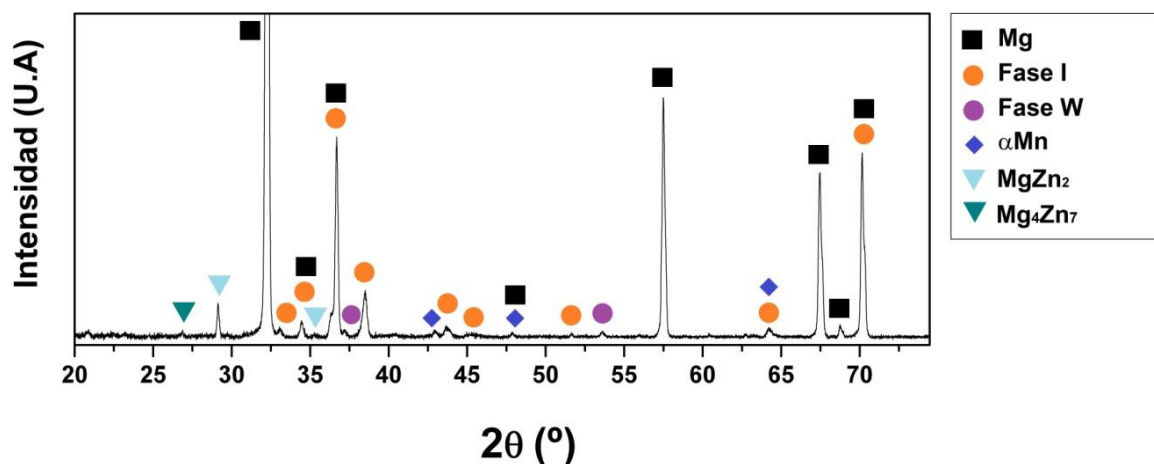


Figura 4.47: Aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C. Espectro de DRX.

La sección longitudinal de la aleación extruida a 400 °C que se presenta en la Figura 4.48 muestra una microestructura análoga a la observada en la aleación extruida a 300 °C: la fase oscura mayoritaria que corresponde a la matriz de magnesio y la fase clara distribuida en bandas paralelas a la dirección de extrusión. A mayores aumentos también se resuelven una gran cantidad de partículas nanométricas localizadas en el interior de la matriz de magnesio.

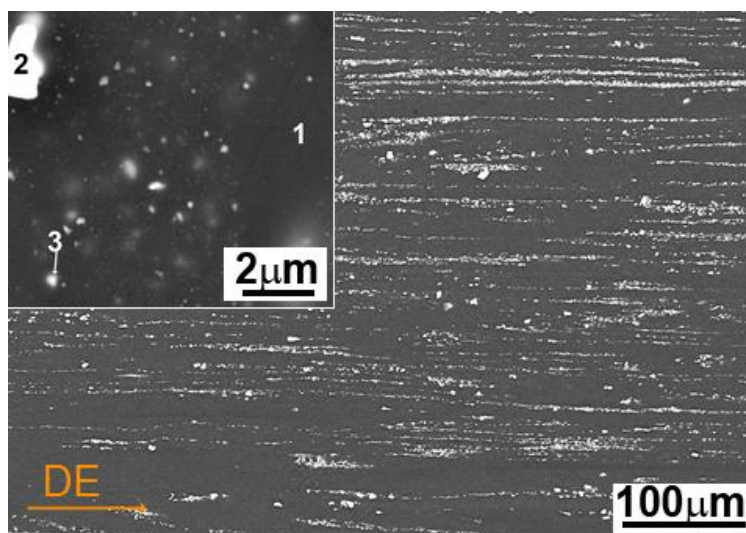


Figura 4.48: Aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C. Imagen de electrones retrodispersados. El recuadro muestra en detalle las partículas nanométricas de segundas fases en el interior de los granos de magnesio.

Mediante microanálisis (Tabla 4.14) se ha comprobado que la matriz de magnesio está exenta de itrio y contiene una pequeña cantidad de cinc y algo de manganeso en solución sólida. Las partículas gruesas de segunda fase se identifican como Fase I, con un contenido de manganeso próximo al 1.4 % en atómico (espectro 2) mientras que las partículas de tamaño inferior a 1 μm, corresponden a un compuesto ternario MgZnY, con una relación Zn/Y próxima a 2.5 (espectro 3). Aunque estas partículas se alejan de la estequiometría de la Fase W ($\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Y}_2$), los resultados obtenidos mediante DRX permiten suponer que podría tratarse de dicha fase.

Tabla 4.14: Aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C. Resultados microanalíticos semicuantitativos en el MEB.

Región analizada	Mg (at.%)	Zn (at.%)	Y (at.%)	Mn (at.%)
1 matriz	97.6	1.9	0.0	0.5
2 partícula gruesa	47.8	43.3	7.5	1.4
3 partícula fina	95.7	2.8	1.1	0.4

La identificación de las segundas fases realizada mediante DRX y microanálisis EDS en el microscopio de barrido son congruentes con los resultados obtenidos mediante MET. En primer

lugar se confirma la existencia de la Fase W, no presente en la aleación colada ni en la aleación extruida a 300 °C. Esta fase, descrita por primera vez por Padezhnova y sus colaboradores, posee una estructura cúbica FCC cuyo parámetro de red es: $a = 0.6848 \text{ nm}$ [16]. En la Figura 4.49a se muestra una imagen de campo claro de una partícula de Fase W de morfología cúbica y sus correspondientes diagramas de difracción de electrones en los ejes de zona [001] y [013].

Las partículas gruesas de segunda fase situadas en el borde de grano en la imagen de la Figura 4.49b se identifican, de acuerdo a su diagrama de difracción de electrones de simetría 2, como Fase I. Asimismo, los microanálisis de EDS realizados en el MET de las pequeñas partículas que aparecen en gran número dentro de los granos de magnesio, indican que algunas de ellas se tratan de partículas con un alto contenido en manganeso mientras que otras poseen altos contenidos de cinc. Por último, la composición de las partículas más finas coincide con la de la Fase I, si bien no se pudieron obtener sus diagramas de difracción de electrones por su reducido tamaño.

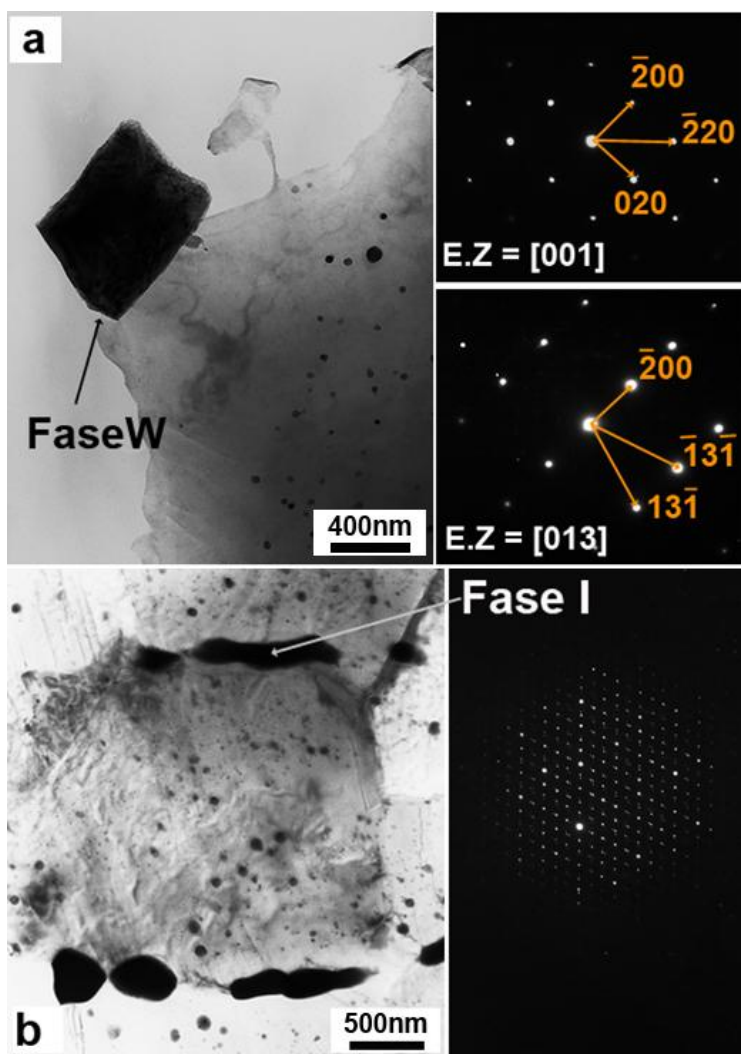


Figura 4.49: Aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C. (a) Imagen de campo claro de partícula de Fase W y sus correspondientes diagramas de difracción de electrones en los ejes de zona $[001]$ y $[013]$, (b) Imagen de campo claro de partículas de Fase I y diagrama de difracción de electrones de simetría 2 de la Fase I.

El tamaño de las partículas de segunda fase, así como su fracción en volumen, fue calculado mediante microscopía cuantitativa a partir de micrografías de transmisión y barrido. Los histogramas de la distribución del tamaño de partícula gruesa y fina se muestran en las imágenes de la Figura 4.50. La fracción en volumen de partículas gruesas es del 7.8 % con tamaños (d_{fase}) próximos a 1 μm , y en el caso de las finas su fracción en volumen es del 1.9 %, con un tamaño medio (d_{pp}) de 18 nm.

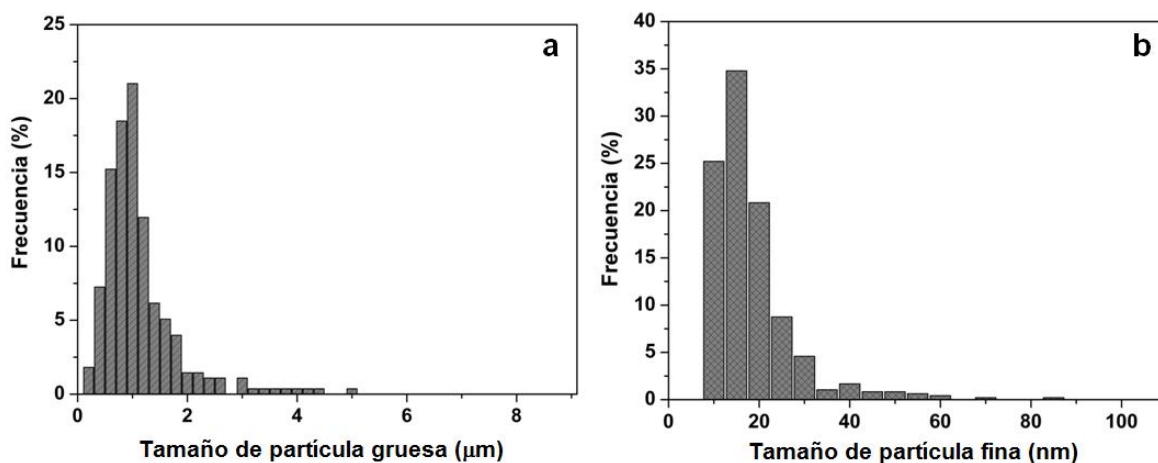


Figura 4.50: Aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C. (a) Distribución de tamaño de partícula gruesa de segunda fase, (b) distribución de tamaño de precipitado.

La morfología y tamaño de grano de la aleación tras la extrusión a 400 °C, difiere ligeramente respecto a la extruida a 300 °C. La sección longitudinal de la muestra atacada químicamente (Figura 4.51a) presenta una estructura de grano bimodal que combina grandes zonas recrystalizadas con zonas de grano grueso alargado en la dirección de extrusión. El tamaño medio de grano equiaxial es de 7.4 μm, grano de mayor tamaño que el de la aleación extruida a 300 °C, como consecuencia del aumento en la temperatura de extrusión. Su distribución se representa en la Figura 4.51b. Las áreas sin recrystalizar (UnDRX), sin embargo, tienen tamaños similares a la extruida a 300 °C, entre 6 y 50 μm de ancho y 33 a 320 μm de largo, pero su fracción en volumen es menor, siendo de 5.5 %.

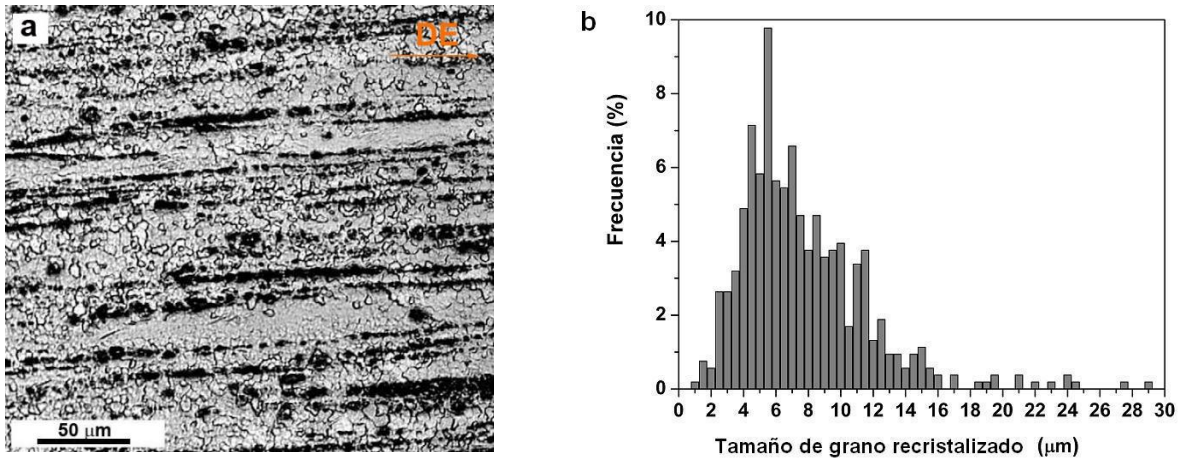


Figura 4.51: Aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C. (a) Micrografía óptica de la sección longitudinal atacada, (b) distribución de tamaño de grano de las regiones recrystalizadas.

La textura de la aleación tras la extrusión a 400 °C se determinó a través de las técnicas de DRX y EBSD.

La Figura 4.52 muestra la figura de polos de los planos basales y prismáticos. Se observa una textura basal suave, con una orientación preferencial de los planos basales situados paralelos al eje de extrusión que contribuyen con un máximo de ≈ 7 , intensidad algo inferior a la obtenida en la misma aleación extruida a 300 °C por la menor fracción en volumen de áreas sin recrystalizar.

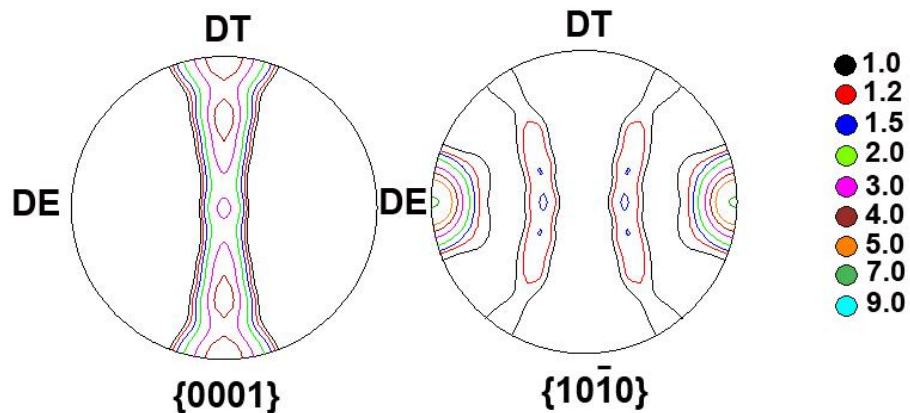


Figura 4.52: Aleación M1 colada y extruida a 400 °C. Figuras de polos calculadas correspondientes a los planos $\{0001\}$ y $\{10\bar{1}0\}$ obtenidos mediante DRX.

El OIM (Figura 4.53) muestra una microestructura heterogénea con granos equiaxiales que poseen orientaciones diferentes y granos gruesos alargados que corresponden a las zonas sin recrystalizar que aparecen coloreados mayoritariamente en rojo, con la orientación característica del proceso de extrusión del magnesio, es decir, con los planos basales orientados paralelamente a la dirección de extrusión. La presencia de estas áreas contribuye a la persistencia de la textura basal pronunciada ya medida en la barra extruida a 300 °C, como se observa en las figuras de polos correspondientes, alcanzando un máximo de 53. Asimismo, en el interior de las áreas sin recrystalizar se distinguen fronteras de bajo ángulo y en la zona central de la imagen incluso puede apreciarse la formación de nuevos subgranos.

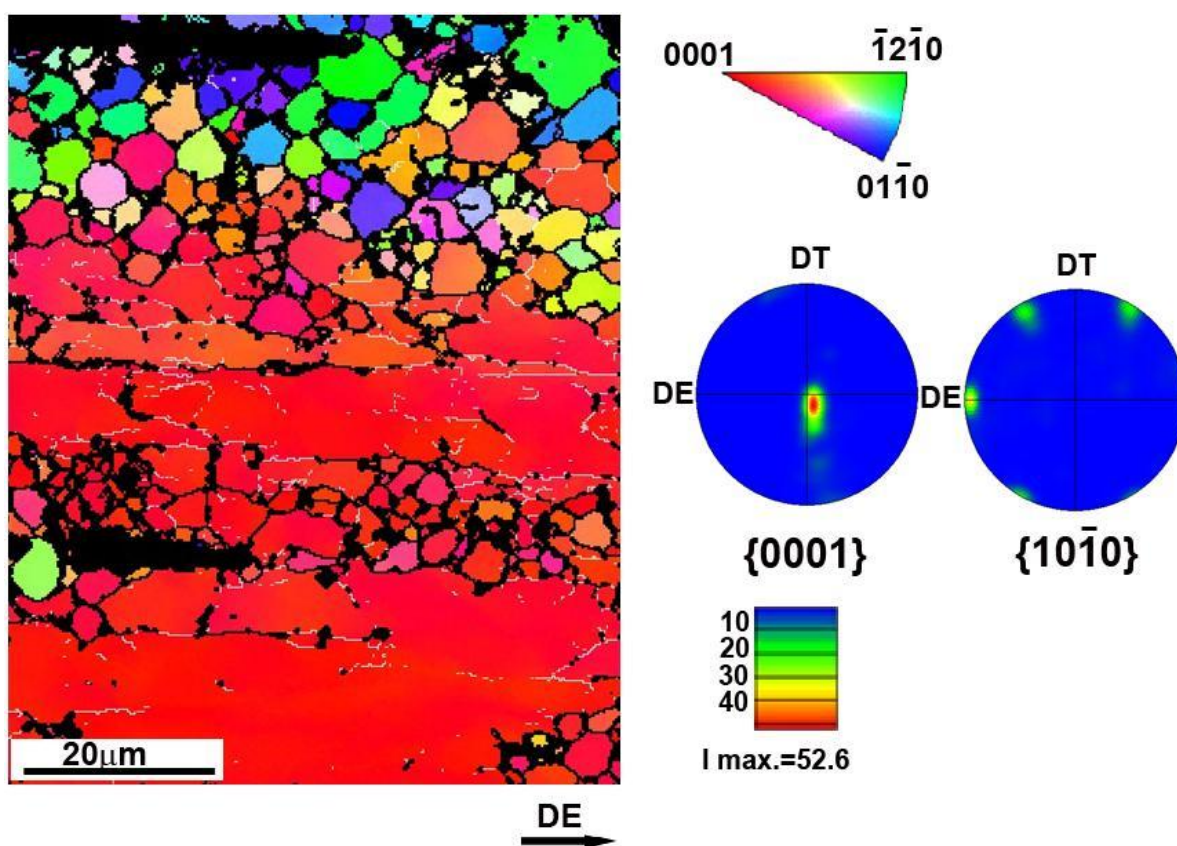


Figura 4.53: Aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C. OIM y FIP junto con las figuras de polos correspondientes a los planos {0001} y {10 $\bar{1}$ 0}.

La Tabla 4.15 resume los principales parámetros microestructurales de la aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C.

Tabla 4.15: Aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C. Parámetros microestructurales: naturaleza de las fases (Fases), fracción en volumen de segundas fases (V_{Vfase}), tamaño de partículas de segunda fase (d_{fase}), fracción en volumen de precipitados (V_{Vpp}), tamaño de precipitados (d_{pp}), fracción en volumen de áreas sin recrystalizar (V_{VUnDRX}), fracción en volumen de área recrystalizada (V_{Vrec}), tamaño de grano recrystalizado (TG), distribución de tamaño de grano (DTG) e intensidad de la textura (I).

	Mn1 colada extruida a 400 °C
Fases	$Mg_3Zn_6Y + Mg_3Zn_3Y_2 + \alpha Mn + MgZn$
$V_{Vfase} (\%)$	7.8 ± 1.1
$d_{fase} (\mu m)$	1.0 ± 0.1
$V_{Vpp} (\%)$	1.9 ± 0.1
$d_{pp} (nm)$	16 ± 2
$V_{VUnDRX} (\%)$	5.5 ± 1.1
$V_{Vrec} (\%)$	resto (84.8)
TG (μm)	7.4 ± 0.1
DTG	bimodal
I	9

Por último, y dado que en la aleación extruida a 400 °C coexisten las Fases I y W, a diferencia de lo observado en la aleación en el estado de colada y tras la extrusión a 300 °C, se realizó un análisis mediante DSC para determinar las diferentes transformaciones. La curva DSC obtenida en el ciclo de calentamiento de 350 a 650 °C (Figura 4.54) presenta tres transformaciones endotérmicas similares a las que se producen en la aleación extruida a 300°. Por lo tanto, únicamente los difractogramas obtenidos mediante radiación sincrotrón durante los ensayos DSC in-situ (Figura 4.55) permiten confirmar que en el caso de la aleación extruida a 400 °C ambas fases coexisten hasta 445 °C aproximadamente, temperatura a la cual la Fase I se disuelve. Por ello, la máxima intensidad correspondiente a la Fase W se logra a 450 °C, esto es, cuando prácticamente se ha completado la disolución de la Fase I, lo que demuestra que se forma a expensas de la última.

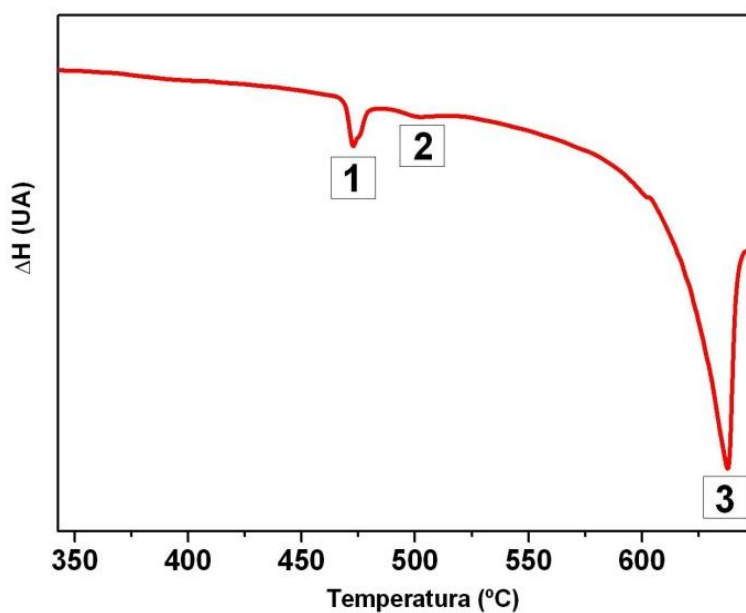


Figura 4.54: Aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C. Curva DSC de calentamiento a 20 °C/min.

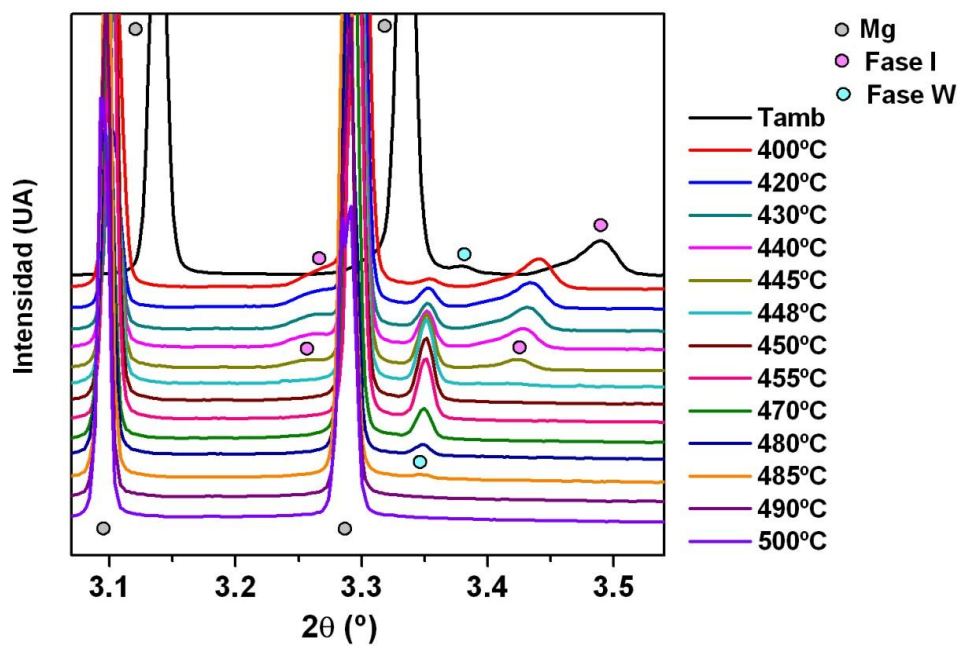


Figura 4.55: Aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C. Espectros de difracción de rayos X obtenidos mediante radiación sincrotrón durante un ciclo de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 500 °C a una velocidad de 20 °C/min.

4.2.3.2. Caracterización mecánica

Dureza

La aleación extruida a 400 °C muestra una dureza de 70 HV (Tabla 4.16), que significa un aumento del 24 % con respecto al estado colada. Sin embargo, la dureza disminuye ligeramente con respecto a la barra extruida a 300 °C, que obviamente debería estar relacionada con el mayor tamaño de grano del material procesado a la mayor temperatura de extrusión.

Tabla 4.16: Aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C. Dureza Vickers.

Aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C	HV
Dureza (10 Kg)	70.2 ± 1.9

Comportamiento en tracción

Influencia de la temperatura de ensayo:

El comportamiento mecánico en tracción del material extruido a 400 °C, en el intervalo T_{amb} –400 °C, a una velocidad inicial de deformación de $10^{-4} s^{-1}$ se ilustra en la Figura 4.56. Los valores del límite elástico ($\sigma_{0.2}$), resistencia máxima ($R_{m\acute{a}x}$) y alargamiento a rotura (e) se recogen en la Tabla 4.17. Se constata que a temperatura ambiente y 100 °C los valores de estos tres parámetros son ligeramente inferiores a los obtenidos en el mismo material extruido a 300 °C, que ha de atribuirse al mayor tamaño de grano. Sin embargo a temperaturas intermedias, el límite elástico y la resistencia máxima mejoran en la aleación extruida a mayor temperatura, como se discutirá en el capítulo siguiente. La evolución con la temperatura del límite elástico, resistencia máxima, y alargamiento se representan en la Figura 4.57. Se distinguen de nuevo dos intervalos con comportamiento mecánico diferente. El primero, desde temperatura ambiente hasta 200 °C,

presenta una disminución progresiva del límite elástico y resistencia máxima conforme aumenta la temperatura, mientras que en el segundo intervalo, correspondiente a temperaturas superiores a 200 °C, ambas variables disminuyen marcadamente pero a cambio se alcanzan grandes alargamientos, aunque inferiores a los logrados en el mismo material extruido a 300 °C. Todas las curvas presentan un cierto grado de endurecimiento por deformación, mucho más pronunciado conforme disminuye la temperatura de ensayo.

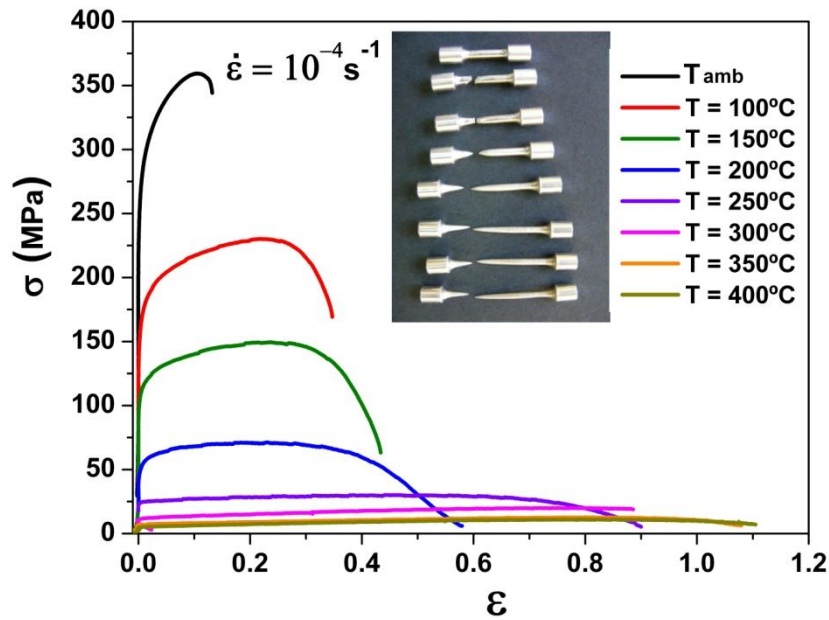


Figura 4.56: Aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C. Curvas tensión real-deformación real a diferentes temperaturas a 10^{-4} s^{-1} y comparativa de las probetas deformadas.

Tabla 4.17: Aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C. Valores del límite elástico, resistencia máxima y alargamiento a rotura a diferentes temperaturas en ensayos realizados a 10^{-4} s^{-1} .

Temperatura (°C)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	R_{\max} (MPa)	Alargamiento (%)
T _{amb}	251	359	20
100	150	230	44
150	103	149	62
200	47	71	77
250	23	30	145
300	11	19	205
350	7	12	199
400	5	11	204

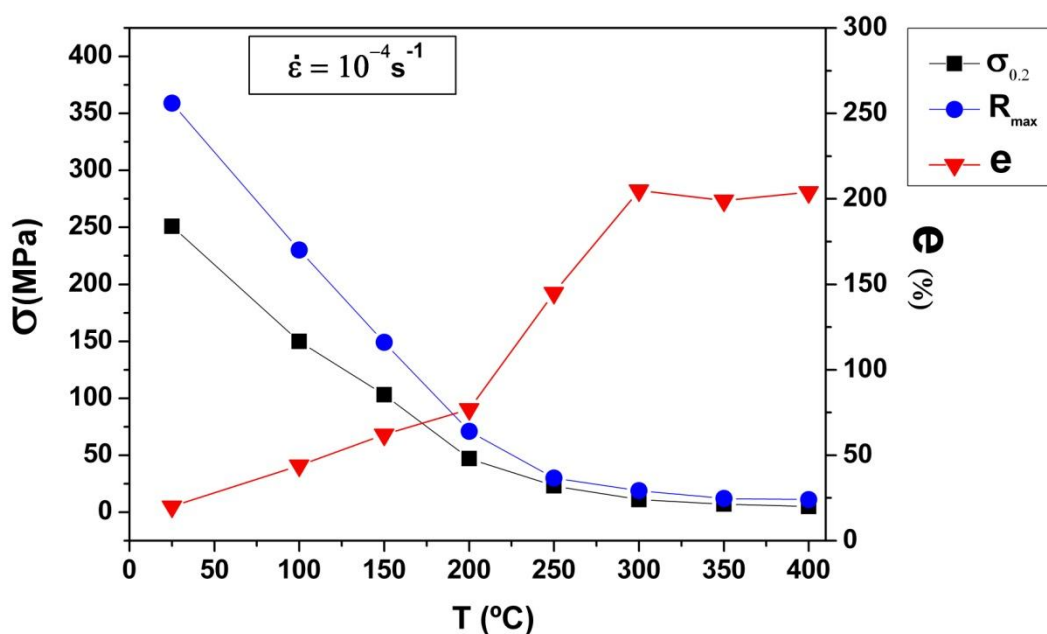


Figura 4.57: Aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C. Evolución con la temperatura del límite elástico ($\sigma_{0.2}$), resistencia máxima (R_{max}) y alargamiento a rotura (e) en muestras ensayadas a 10^{-4} s^{-1} .

Estudio de los mecanismos de deformación a temperaturas intermedias y altas:

La Figura 4.58 compara las curvas tensión real-deformación real de la aleación extruida a 400 °C a diferentes velocidades de deformación en un intervalo de temperaturas desde 300 °C hasta 400 °C. En cada gráfica se compara, con imágenes de las probetas ensayadas hasta rotura, el efecto que ejerce la velocidad de deformación sobre la ductilidad del material. Como es habitual, a una temperatura fija el límite elástico y la resistencia máxima aumentan con la velocidad de deformación y para una misma velocidad de deformación la resistencia disminuye con la temperatura de ensayo. Destaca además que para todas las temperaturas y velocidad de deformación de 10^{-4} s^{-1} las curvas presentan región de endurecimiento.

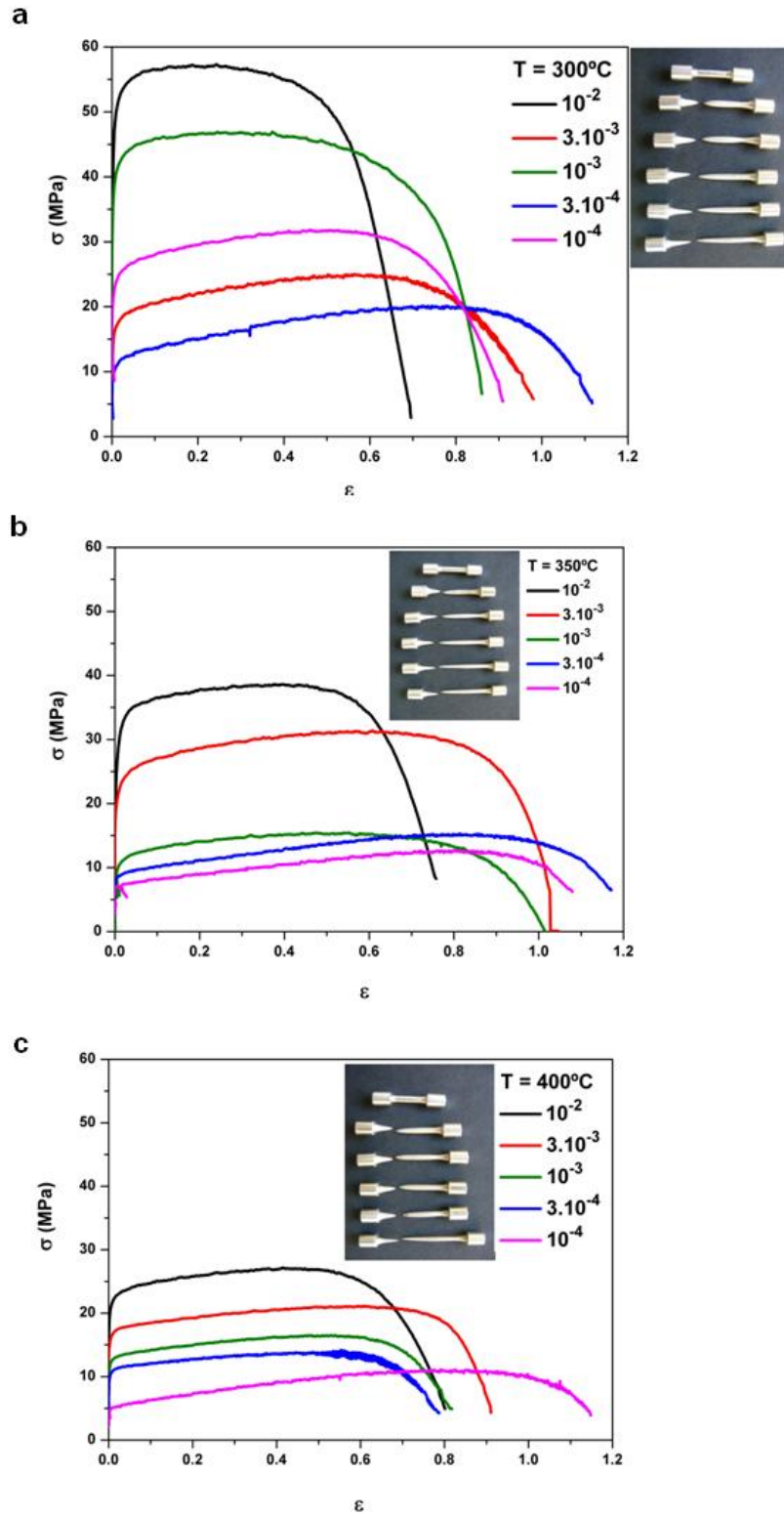


Figura 4.58: Aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C .Curvas de tensión real-deformación real, a diferentes velocidades de deformación, en el intervalo de temperaturas 300-400 °C.

En la Figura 4.59 se representa la velocidad de deformación frente a la tensión en el estado estacionario, en un intervalo amplio de temperaturas (200-400 °C) y rango de velocidades comprendido entre 10^{-5} y 10^{-1} s^{-1} , empleando tanto los valores obtenidos en los ensayos hasta rotura (símbolos vacíos) como los obtenidos en los ensayos de saltos de velocidad (símbolos sólidos). Es interesante resaltar que los valores de tensión obtenidos para los ensayos a 400 °C y velocidades lentas de ensayo, son muy similares e incluso superiores a las obtenidas para 300 °C. Además, a esta temperatura tan elevada, coincidente con la temperatura de extrusión, la tensión obtenida en los ensayos de tracción a rotura es mayor que la obtenida en los ensayos de saltos de velocidad. Ello es debido a que la microestructura pueda evolucionar por la mayor duración de los ensayos hasta rotura por un fenómeno de crecimiento de grano que confiera una mayor resistencia.

Los valores del exponente de la tensión n calculados a partir de los valores de tensión obtenidos en los ensayos de saltos de velocidad y ensayos a rotura, se presentan en la Tabla 4.18. Se observa que en todo el intervalo de temperaturas 200-350 °C, n toma valores de 3 a velocidades lentas de deformación, que indica que el mecanismo de deformación que está operando es el de deformación por deslizamiento de frontera de grano (DFG). A altas velocidades de deformación se obtienen valores del exponente entre 5 y 7, correspondiente al mecanismo que implica movimiento de dislocaciones. Sin embargo, a 400 °C se observa un único mecanismo de deformación en todo el intervalo de velocidades de deformación con un valor del exponente n entre 4 y 5.

Los valores de la energía de activación calculados para bajas y altas velocidades de deformación son: 98 KJ/mol y 85 KJ/mol respectivamente, ambos cercanos a la energía de difusión del magnesio a través de las fronteras de grano.

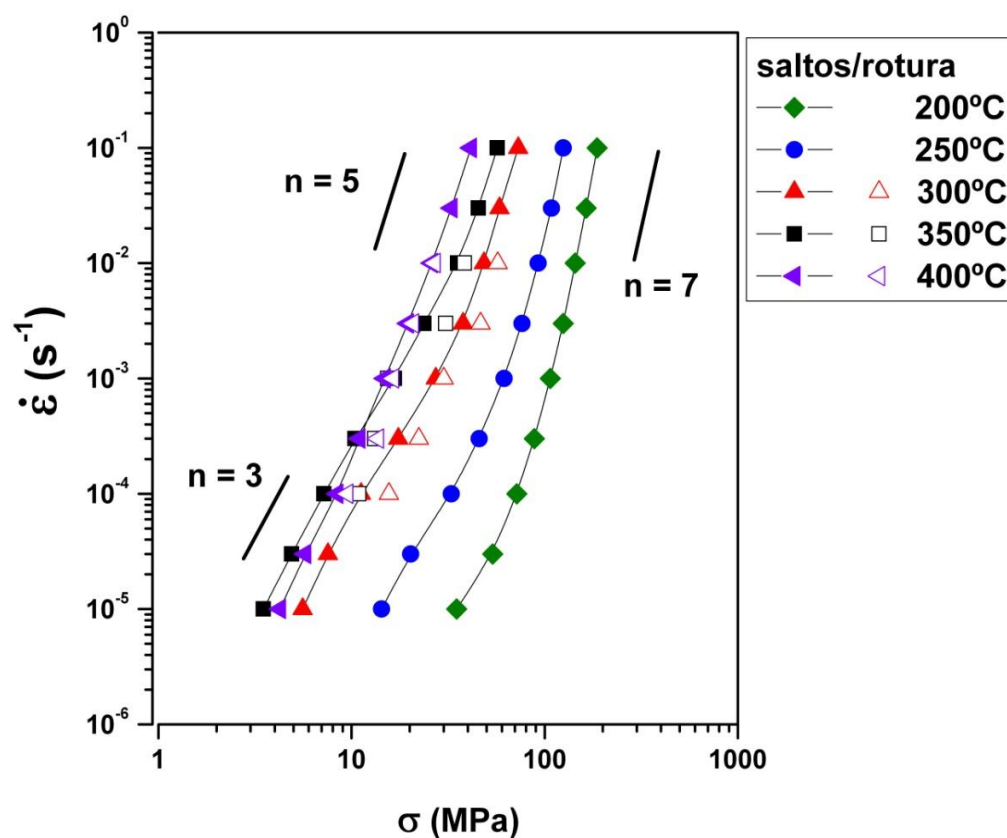


Figura 4.59: Aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C. Curvas velocidad de deformación-tensión de fluencia entre 200 y 400 °C representadas en escala logarítmica.

Tabla 4.18: Aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C. Valores del exponente de tensión n a diferentes temperaturas y velocidades de deformación calculados a partir de ensayos a rotura y de ensayos de cambios en la velocidad de deformación.

Temperatura (°C)	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	n (saltos)	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	n (rotura)
200	$10^{-1} - 10^{-4}$	7	---	---
	$10^{-4} - 10^{-5}$	2.5	---	---
250	$10^{-1} - 3 \cdot 10^{-4}$	6	---	---
	$3 \cdot 10^{-4} - 10^{-5}$	3	---	---
300	$10^{-1} - 3 \cdot 10^{-3}$	5	$10^{-2} - 3 \cdot 10^{-3}$	6
	$3 \cdot 10^{-3} - 10^{-5}$	3	$3 \cdot 10^{-3} - 10^{-4}$	2.5
350	$10^{-1} - 10^{-2}$	5	$10^{-2} - 3 \cdot 10^{-3}$	5
	$10^{-2} - 10^{-5}$	3	$3 \cdot 10^{-3} - 10^{-4}$	7
400	$10^{-1} - 10^{-5}$	4	$10^{-2} - 10^{-4}$	5

Análisis fractográfico de las muestras ensayadas:

La Figura 4.60 muestra la superficie de fractura de la aleación ensayada a temperatura ambiente, a una velocidad de 10^{-4} s^{-1} . Al igual que sucedía en la aleación extruida a 300°C , se diferencian zonas con distinta topología: cavidades que contienen partículas de Fase I en su interior y zonas alargadas libres de partículas como se aprecia en las imágenes 4.60a y b. En las zonas de clivaje, de fractura frágil localizada, la grieta libre de obstáculos avanza rápidamente a lo largo de un plano hasta encontrar una nueva cavidad. Finalmente la coalescencia de cavidades (Figura 4.60c y d) junto con el avance rápido de la grieta en un plano hace que se produzca el fallo del material.

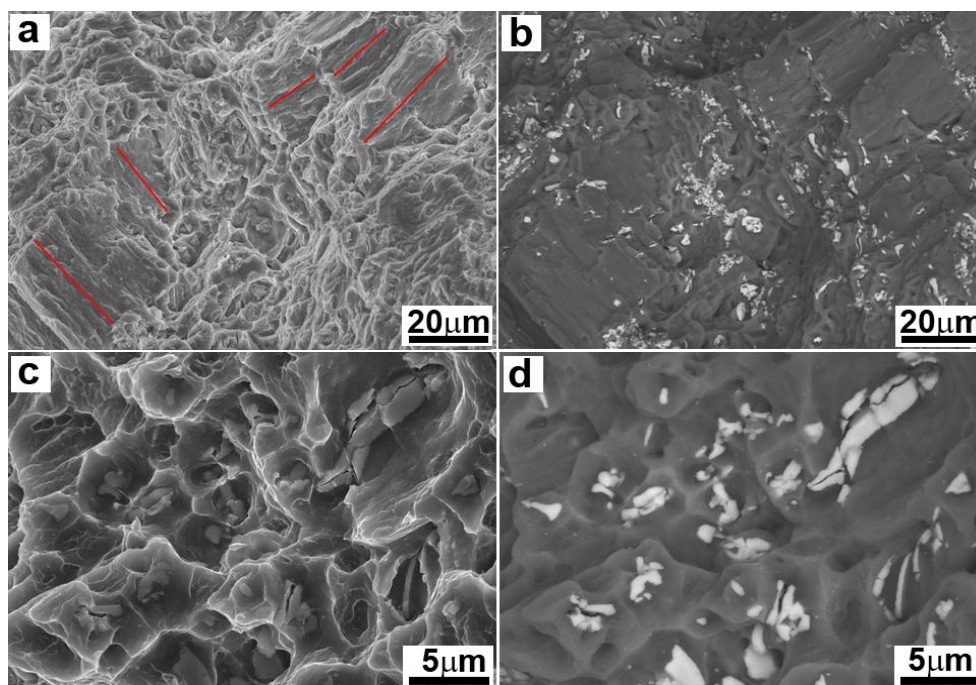


Figura 4.60: Aleación Mn1 colada y extruida a 400°C , ensayada a temperatura ambiente a 10^{-4} s^{-1} . Superficie de fractura a diferentes aumentos: (a) y (c) Imagen de electrones secundarios (b) y (d) Imagen de electrones retrodispersados. Las flechas rojas identifican las regiones de la fractura en la que se aprecia clivaje.

Influencia de la temperatura de ensayo en la deformación:

En la Figura 4.61 se presentan las secciones longitudinales de las muestras ensayadas a velocidad constante de 10^{-4} s^{-1} y temperaturas de 100, 200, 300 y 400 °C.

La evolución de la microestructura en las distintas zonas de la probeta y para las diferentes temperaturas, es similar a la de la aleación extruida a 300 °C. A todas estas temperaturas de ensayo la zona de cabeza mantiene la estructura original con las partículas de segunda fase alineadas a lo largo de la dirección de extrusión. A 200 °C y temperaturas superiores, existe una cierta redistribución de las partículas de segunda fase en la zona de fractura.

La fractura de las partículas a 100 °C se produce en la dirección perpendicular a la dirección de tracción y por la intercara matriz/partículas, bordeándolas. En general, la grieta está circunscrita a la dimensión del agregado de partículas, no progresando en la región vecina de la matriz de magnesio. Lo que sí se observa, es que la tensión aplicada produce una separación a ambos lados de la fisura que conduce a la formación de microcavidades. Cuando aumenta la temperatura de ensayo, la tendencia a generarse grietas disminuye pero a cambio la propensión a generarse cavidades aumenta considerablemente. Estas cavidades se originan por la nucleación de microcavidades en torno a las partículas de segunda fase y cuya coalescencia permite su progreso primero en la dirección del esfuerzo y posteriormente perpendicularmente.

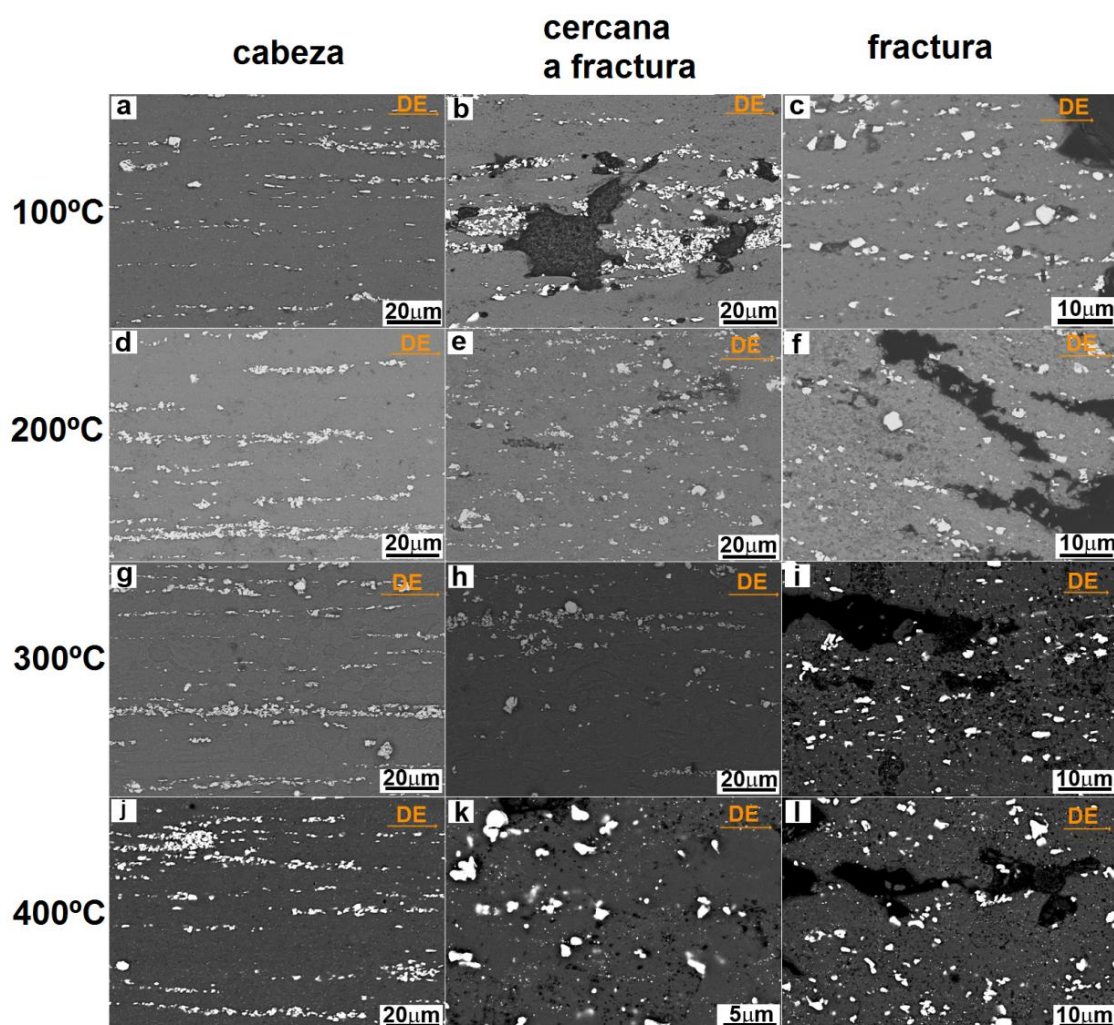


Figura 4.61: Aleación Mn1 colada extruida a 400 °C ensayada a 10^{-4} s^{-1} . Sección longitudinal de las probetas en la zona de cabeza (a, d, g y j), zona cercana a fractura (b, e, h y k) y zona de fractura (c, f, i y l) a varias temperaturas de ensayo.

Los mapas EBSD proporcionan Información complementaria de la evolución microestructural durante la deformación de la aleación extruida a 400 °C.

A 100 °C se comprueba la existencia en todas las zonas de la probeta de amplias zonas sin recrystalizar provenientes de la estructura original de la barra extruida que, como se ha comentado anteriormente, contribuyen a incrementar la textura basal (Figura 4.62a, b y c). Conforme aumenta la temperatura de ensayo, disminuye gradualmente el número de éstas regiones en la

zona deformada. En la zona de fractura se observan numerosos granos alargados en la dirección de tracción, indicativo de que el mecanismo que ha actuado es la deformación por movimiento de dislocaciones.

A todas las temperaturas, junto con multitud de granos finos cercanos a 1 μm , coexisten granos muy gruesos equiaxiales que han sufrido un fenómeno de crecimiento anómalo por efecto del tiempo de mantenimiento a la temperatura de ensayo, fundamentalmente en la zona de cabeza (Figuras 4.62a y 4.64a). Conforme avanza la deformación en la zona de ensayo, las áreas sin recrystalizar muestran en su interior numerosas fronteras de bajo ángulo, que constituyen la primera etapa para la ulterior de recrystalización a través de la formación de subgranos. Por último, la zona de fractura de las muestras ensayadas a 200 y 300 °C, está constituida por granos muy finos. La ausencia de áreas sin recrystalizar y la existencia de numerosos granos de gran variedad cromática, orientados al azar indica que durante la deformación se ha producido la recrystalización dinámica de los granos relativamente gruesos existentes en el material, que contribuyen a suavizar la textura del material, como se comprueba en las correspondientes figuras de polos (Figuras 4.63c y 4.64c). Este fenómeno ocurre parcialmente en la zona de ensayo, donde aún es posible visualizar largos granos sin recrystalizar a la temperatura de 200 °C pero ya está prácticamente concluido a 300 °C. Igualmente se aprecia que el perfecto alineamiento de las partículas de segunda fase desaparece progresivamente en las regiones donde la deformación procede en una matriz de nuevos granos recrystalizados más finos que los granos equiaxiales gruesos originalmente presentes en el material extruido.

Velocidad = 10^{-4} s^{-1} y $T=100 \text{ °C}$:

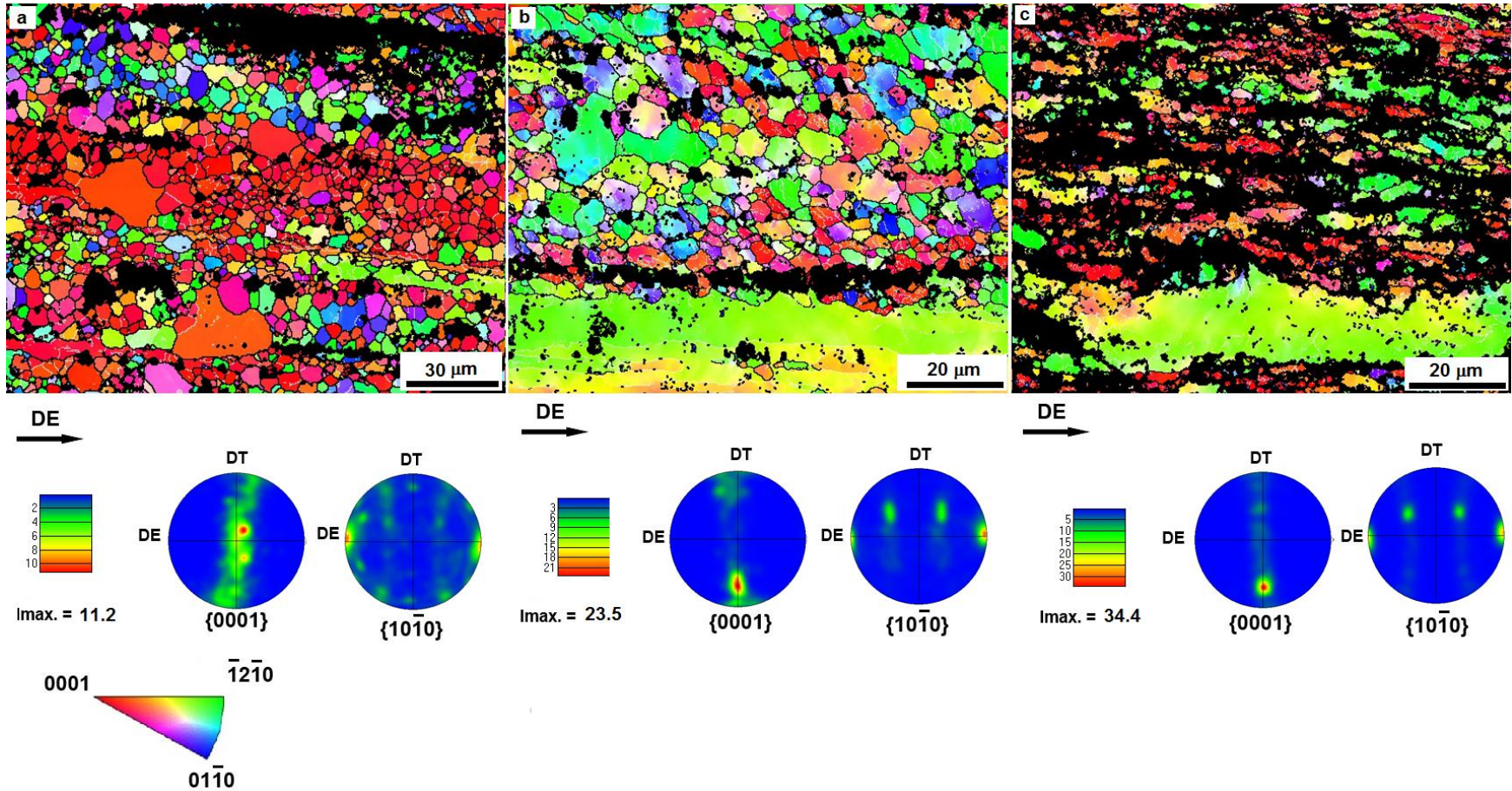


Figura 4.62: OIM y figuras de polos correspondientes obtenidos en la aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C, ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a 100 °C en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

Velocidad = 10^{-4} s^{-1} y $T=200 \text{ °C}$:

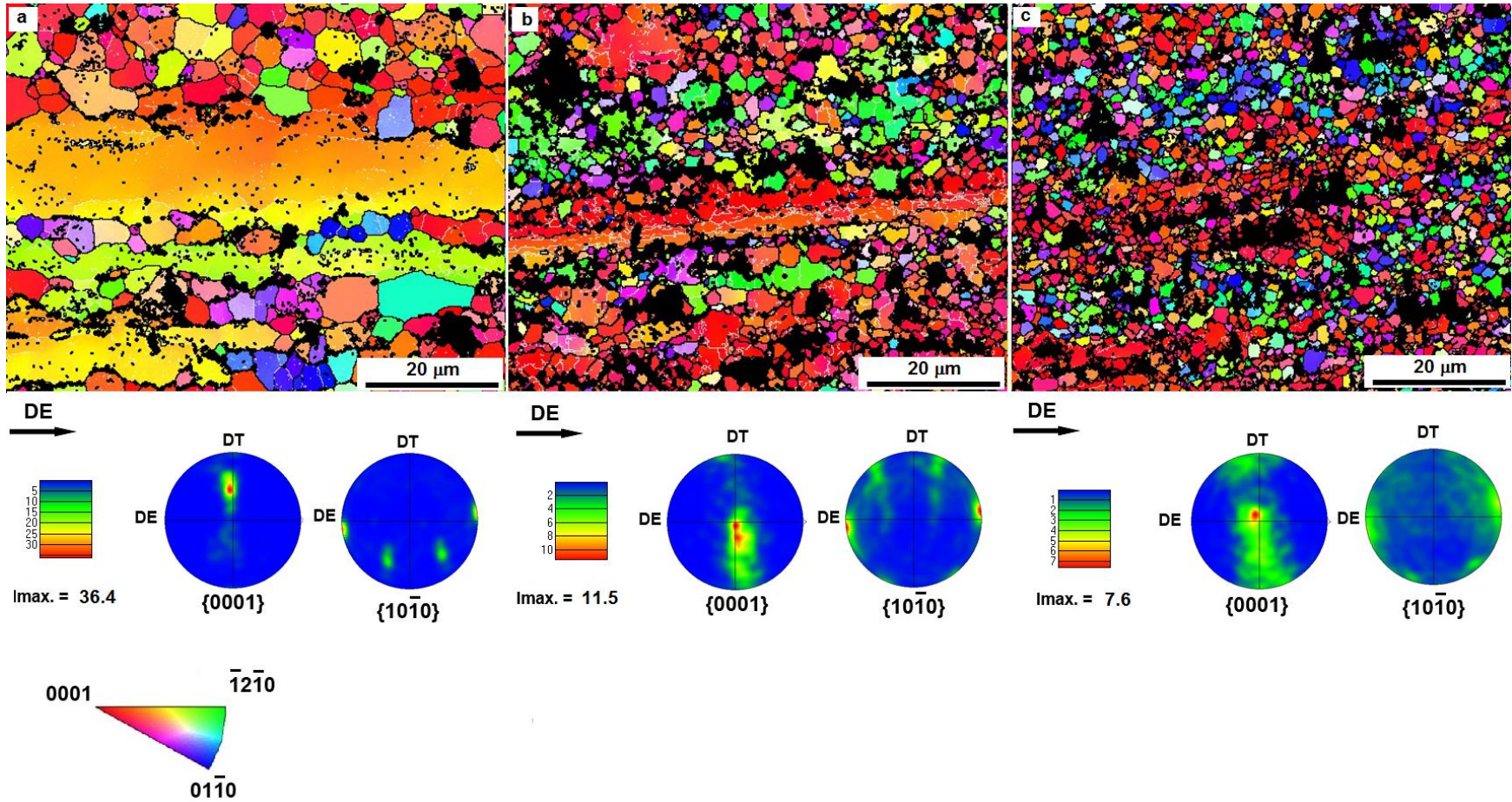


Figura 4.63: OIM y figuras de polos correspondientes obtenidos en la aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C, ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a 200 °C en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

Velocidad = 10^{-4} s^{-1} y $T=300 \text{ °C}$:

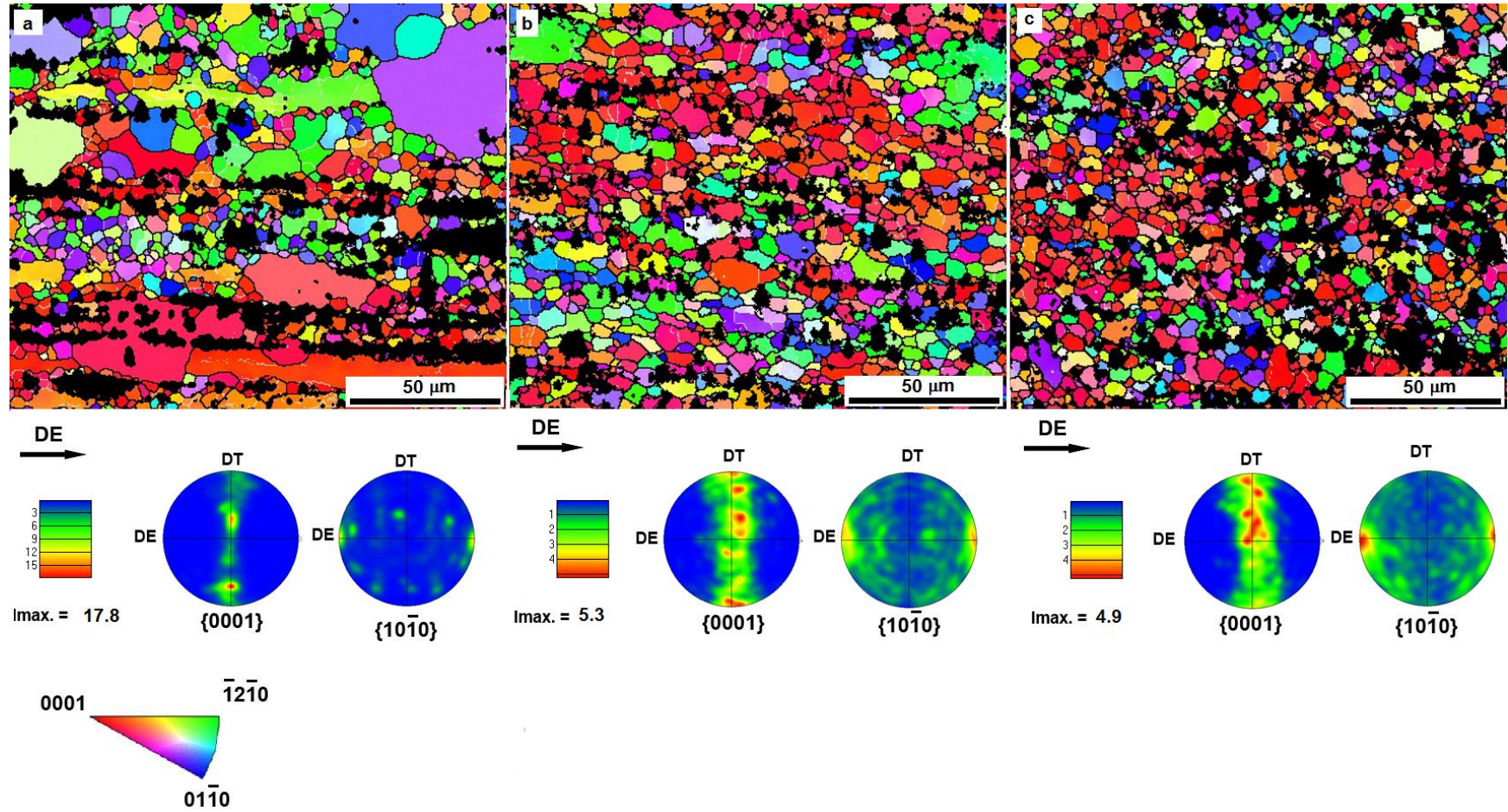


Figura 4.64: OIM y figuras de polos correspondientes obtenidos en la aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C, ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a 300 °C en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

4.3 ALEACIÓN Mg-6Zn-1Y-3.5CeMM

4.3.1 Aleación colada

4.3.1.1. Caracterización microestructural

La micrografía de barrido de la Figura 4.65 muestra la microestructura de la aleación CeMM3.5 en estado de colada. Se observa una estructura dendrítica que difiere ligeramente de la encontrada en la aleación ternaria: no presenta estructura eutéctica en el espacio interdendrítico y además, éste alberga dos fases de diferente contraste en la imagen de electrones retrodispersados que indican su diferente composición química. En la Tabla 4.19 se recogen los datos de los microanálisis semicuantitativos por dispersión de energía obtenidos de la matriz y de las partículas de segunda fase. La matriz está constituida fundamentalmente por magnesio que disuelve en solución sólida una pequeña cantidad de cinc (espectro 1). La fase gris oscura (espectro 2), localizada de forma mayoritaria en el espacio interdendrítico se identifica como un compuesto ternario Mg-Zn-Ce con total ausencia de itrio, mientras que la fase más brillante y por tanto más pesada (espectro 3), situada próxima a la fase rica en cerio, se identifica como un compuesto ternario MgZnY donde se concentra la totalidad del itrio en la aleación. La relación atómica Zn/Y de esta fase es cercana a 1.5, por lo que se trata de la Fase W de estequiometría $Mg_3Zn_3Y_2$. La pequeña cantidad de cerio detectada en esta fase se debe a la contribución procedente de la fase rica en cerio aledaña a la zona analizada, como puede comprobarse en la Figura 4.65.

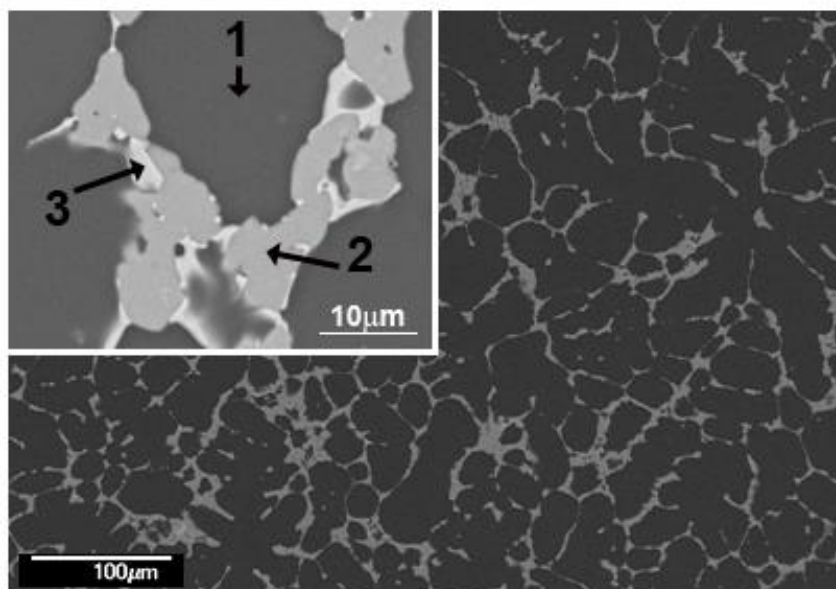


Figura 4.65: Aleación CeMM3.5 colada. Imagen de electrones retrodispersados y detalle a superiores aumentos.

Tabla 4.19: Aleación CeMM3.5 colada. Resultados microanalíticos semicuantitativos de los puntos marcados en la Figura 4.65.

Región analizada	Mg (at.%)	Zn (at.%)	Y (at.%)	CeMM (at.%)
1 matriz	98.7	1.3	0.0	0.0
2 fase gris	76.8	16.1	0.3	6.8
3 fase brillante	45.0	36.5	17.1	1.4

La estabilidad térmica de las diferentes fases se estudió como en las aleaciones anteriores, mediante Calorimetría Diferencial de Barrido a través de los experimentos DSC convencionales y DSC in-situ. La Figura 4.66 presenta el ciclo de calentamiento hasta 650 °C con el equipo convencional. Se aprecia claramente la existencia de tres reacciones endotérmicas, prácticamente consecutivas, que concuerdan con la fusión de las tres fases caracterizadas mediante EDS. La primera transformación cuyo inicio comienza a una temperatura de 495 °C se asocia a la fusión de la Fase W. Como revelan los difractogramas presentados en la Figura 4.67, esta fase permanece estable hasta 490 °C. La segunda transformación en la curva DSC (Figura 4.66) se atribuye a la

fusión de la fase rica en cerio, estable hasta 520 °C. Varios picos en el difractograma coinciden con aquellos detectados para el compuesto ternario Mg-Zn-Ce, llamado Fase T en aleaciones Mg-Zn-RE [17-19]. Por último, la reacción endotérmica más energética que comienza a 583 °C y cuyo máximo se alcanza a 614 °C corresponde a la fusión de las dendritas de magnesio.

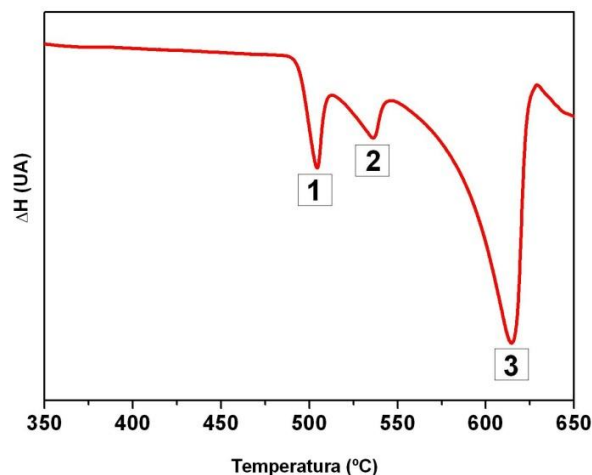


Figura 4.66: Aleación CeMM3.5 colada. Curva DSC de calentamiento a 15 °C/min.

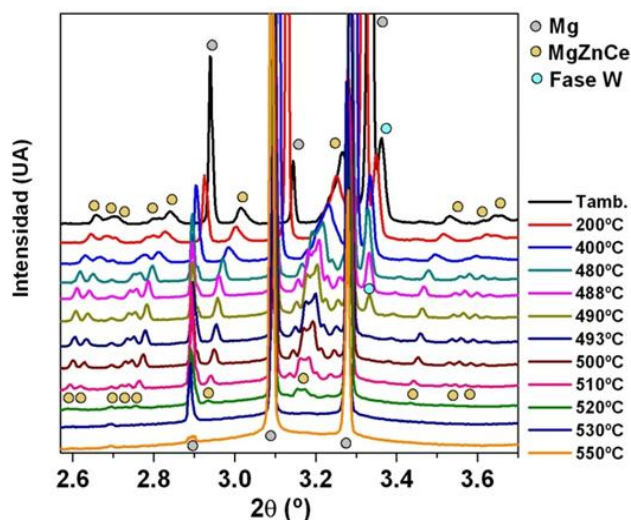


Figura 4.67: Aleación CeMM3.5 colada. Espectros de difracción de rayos X obtenidos mediante radiación sincrotrón durante un ciclo de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 550 °C a una velocidad de 20 °C/min.

4.3.1.2. Caracterización mecánica

Dureza

Los resultados de dureza se muestran en la Tabla 4.20. La dureza de la aleación, así como la dureza de la matriz y segundas fases son superiores a las medidas en la aleación ternaria en estado de colada, lo que indica el carácter de refuerzo de las segundas fases presentes en esta aleación, principalmente el debido a la Fase T.

Tabla 4.20: Aleación CeMM3.5 colada. Dureza y microdureza Vickers de la matriz y del espacio interdendrítico.

Aleación CeMM3.5 colada	HV
Dureza (10 Kg)	64.1± 1.2
Matriz (10 g)	86.7± 4.9
Segundas fases (10 g)	230 ± 9.2

4.3.2 Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C

4.3.2.1. Caracterización microestructural

La Figura 4.68 corresponde al espectro de DRX de la aleación CeMM3.5 tras la extrusión a 300 °C. Además de los picos correspondiente a la matriz de magnesio y los de la Fase W, aparecen otros de más baja intensidad que no coinciden con ninguna fase recogida en la base de datos del JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). No obstante, estos picos se ajustan muy bien con aquellos encontrados experimentalmente para la fase ternaria Mg-Zn-MM, designada como Fase T, en aleaciones Mg-Zn-Nd-Zr [18], Mg-Zn-Nd [20] y MgZnCe [21]. Por tanto, se asume que estos picos corresponden a la Fase T y se constata que el proceso de extrusión no ha producido ningún cambio en cuanto a la naturaleza de las fases presentes en el material colado.

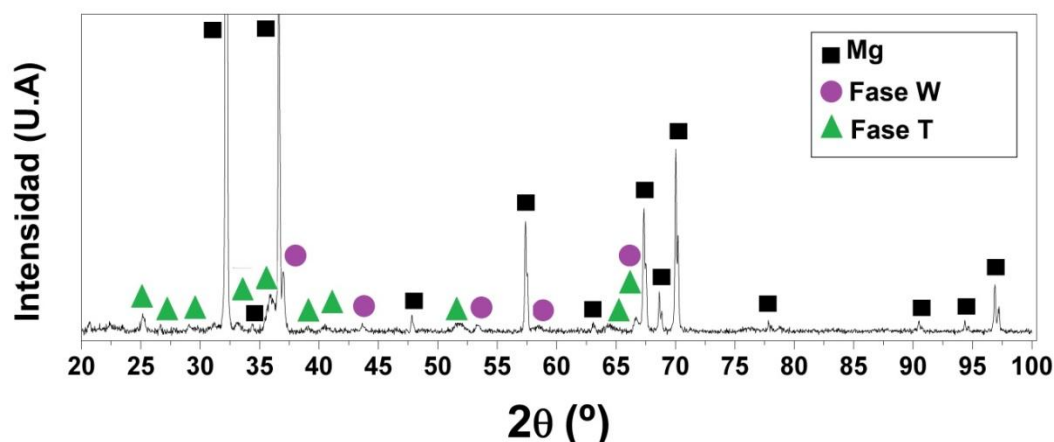


Figura 4.68: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C. Espectro de DRX.

La microestructura de la aleación se presenta en la Figura 4.69, en la cual cabe destacar la elevada fracción en volumen de segundas fases de gran tamaño que se encuentran alineadas a lo largo de la dirección de extrusión. A mayores aumentos, en la micrografía de electrones retrodispersados, se distinguen por su diferente tonalidad tres fases. Mediante microanálisis (Tabla 4.21) se comprueba que la matriz (espectro 1) está constituida fundamentalmente por magnesio que contiene en solución sólida una pequeña cantidad de cinc, una concentración insignificante de itrio e inexistente de tierras raras. Los análisis en la fase más brillante (espectro 2) revelan una composición rica en itrio, similar a la de la Fase W, con una relación Zn/Y cercana a 1.5. Por último, la fase mayoritaria de tonalidad gris y también la de mayor tamaño (espectro 3) es donde se concentra la totalidad del CeMM en la aleación. Dichas fase corresponde al compuesto ternario Mg-Zn-CeMM que de acuerdo con el espectro de DRX se identifica como Fase T. La fase T, recientemente descrita en aleaciones pertenecientes al sistema Mg-Zn-TR (donde TR= tierra rara), existe en un amplio rango de composiciones. Huang y colaboradores propusieron $(\text{Mg}_{1-x}, \text{Zn}_x)_{11}\text{Ce}$ como su fórmula química, con un contenido de cinc que varía desde el 9.6 hasta un 43.6 % at., pero en la que la concentración de cerio se mantiene prácticamente constante entorno al 8.5 % at.

[22]. Resultados similares se obtuvieron en aleaciones del sistema Mg-Zn-MM, en las que el contenido de cinc de la Fase T variaba entre el 12 % y el 38 % at., mientras que el contenido en mischmetal permanecía constante con valores de 7-8 % at. [17, 19, 23]. Los microanálisis realizados en este estudio demuestran que la Fase T se encuentra en un intervalo de composiciones para el cinc comprendido entre 22 hasta 27 % at y una concentración de CeMM constante del 7 % at, resultados que concuerdan plenamente con las composiciones analizadas por los autores antes citados.

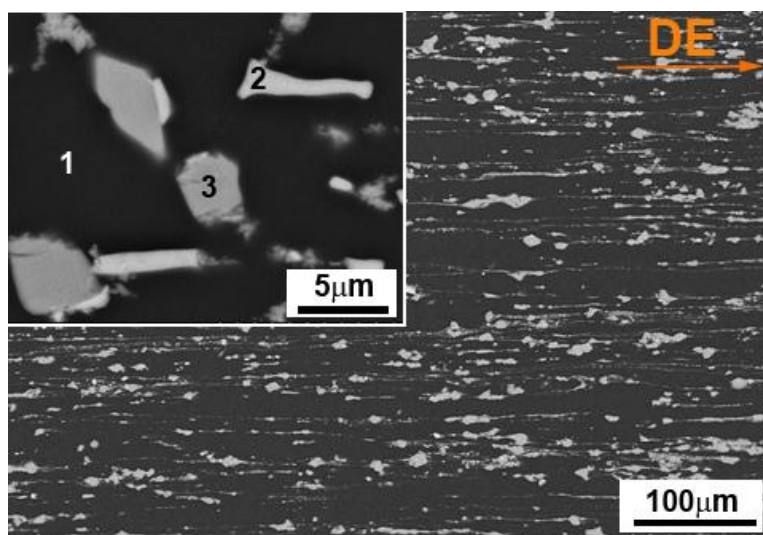


Figura 4.69: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C. Imagen de electrones retrodispersados y detalle a superiores aumentos.

Tabla 4.21: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C. Resultados microanalíticos semicuantitativos de las fases marcadas en la micrografía de la Figura 4.69.

Región analizada	Mg (at.%)	Zn (at.%)	Y (at.%)	CeMM (at.%)
1 matriz	98.7	1.2	0.1	0.0
2 fase brillante	53.8	30.8	14.3	1.1
3 fase gris	65.4	27.4	0.1	7.1

Con el fin de realizar una caracterización más detallada de la aleación tras el proceso de extrusión, se procedió a estudiarla mediante MET. La Figura 4.70a muestra la imagen de campo claro en la

que aparece una partícula rectangular de tamaño próximo a la micra. El microanálisis indica una composición con gran cantidad de cerio y ausencia de itrio, característica de la Fase T. Estudios realizados por Huang y colaboradores, han demostrado que la Fase T posee una estructura ortorrómbica cuyos parámetros de red varían dependiendo de los contenidos de cinc y tierras raras [21,22]. El diagrama de difracción de electrones correspondiente a la partícula de la Figura 4.70a, presenta la estructura cristalina mencionada con parámetros de red $a=0.999$ nm, $b=1.146$ nm and $c=0.976$ nm, que confirma la correcta identificación de la partícula como Fase T. Asimismo, a superiores aumentos, la imagen de campo claro (Figura 4.70b) permite resolver pequeños precipitados distribuidos en la matriz de magnesio y en el borde de grano. A pesar de su pequeño tamaño, los microanálisis indican que estas partículas están enriquecidas en cinc e itrio y que no contienen tierras raras.

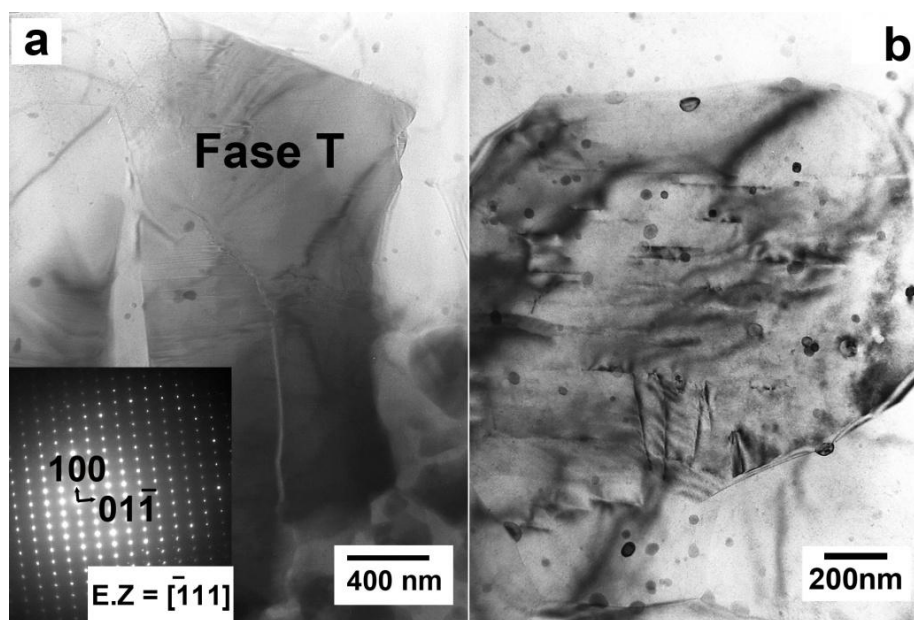


Figura 4.70: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C. Imágenes de campo claro mostrando (a) partícula de Fase T y diagrama de difracción de electrones en el eje de zona $[\bar{1}11]$, (b) precipitados en la matriz.

La fracción en volumen y tamaño de partículas gruesas y finas, se determinaron mediante microscopía cuantitativa a través de imágenes de barrido y transmisión. La fracción en volumen de

segundas fases es del 14.3 %, notablemente superior a la de la aleación ternaria, con un tamaño medio de partícula gruesa de 2.6 μm (incluyendo Fase T y Fase W). La fracción en volumen de partículas finas distribuidas en el interior de la matriz de magnesio es de 0.2 %, siendo su tamaño medio 18 nm, similar al medido en el resto de aleaciones. Los histogramas mostrando la distribución de tamaño de partículas gruesas y finas se representan en la Figura 4.71.

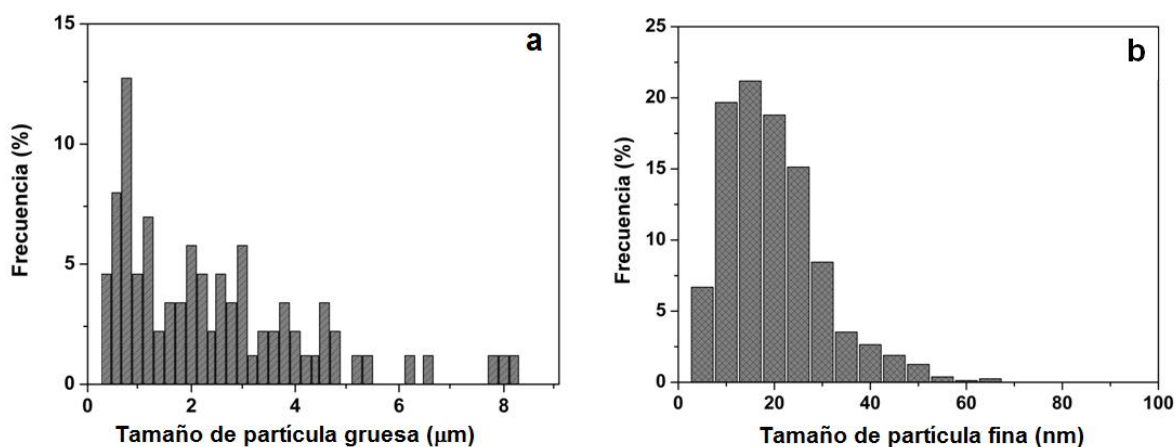


Figura 4.71: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C. (a) Distribución de tamaño de partículas gruesas de segunda fase, (b) distribución de tamaño de los precipitados finos.

La morfología y tamaño de grano tras la extrusión a 300 °C se estudió atacando químicamente las secciones longitudinales de la barra extruida (Figura 4.72a). Se distingue una estructura de grano bimodal con zonas de grano alargadas en la dirección de extrusión combinadas con zonas de tamaño de grano muy fino. La distribución del tamaño de grano medio de las zonas recrystalizadas tras la extrusión se muestra en la Figura 4.72b. El tamaño de grano medio es de 1.9 μm , muy parecido al de la aleación con adiciones de manganeso y considerablemente inferior al tamaño de grano calculado en la aleación ternaria. La fracción en volumen de las áreas sin recrystalizar (UnDRX) constituyen tan sólo un 5.8 % del total. Aparecen como bandas con dimensiones

variables, con anchuras que se mueven entre 2 y 20 μm y longitudes que están comprendidas entre 14 y 200 μm .

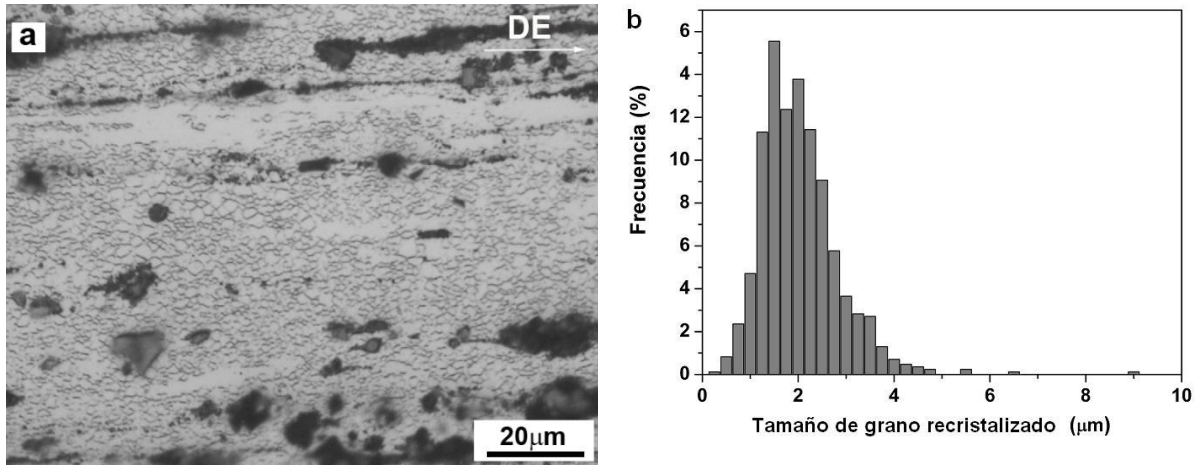


Figura 4.72: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C. (a) micrografía óptica de la sección longitudinal atacada, (b) distribución de tamaño grano de las regiones recrystalizadas.

La textura de la aleación calculada mediante DRX se muestra en la Figura 4.73. Las figuras de polos de los planos basales $\{0001\}$ y de los planos prismáticos $\{10\bar{1}0\}$ indican que existe una textura basal suave con una intensidad máxima de 9, similar a las obtenidas en las aleaciones 6-1 y Mn1 extruidas a la misma temperatura.

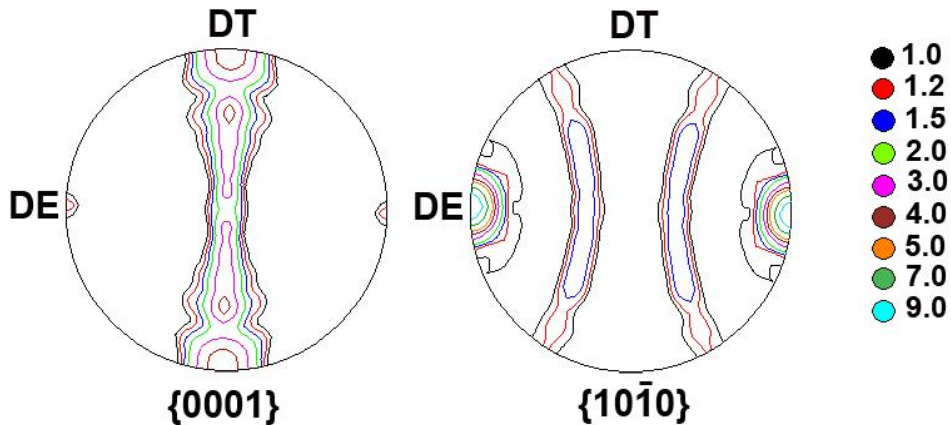


Figura 4.73: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C. Figuras de polos calculadas correspondientes a los planos $\{0001\}$ y $\{10\bar{1}0\}$ obtenidos mediante DRX.

Por otro lado, el mapa EBSD de la Figura 4.74, revela una microestructura de grano bimodal, con zonas recrystalizadas de grano muy fino junto a áreas más extensas de granos orientados con los planos basales paralelos a la dirección de extrusión. De nuevo, se observa una elevada fracción de fronteras de bajo ángulo en el interior de los granos gruesos, que indican que la deformación acumulada en el grano durante el proceso de extrusión no ha sido suficiente para alcanzar su completa recrystalización. Las figuras de polos correspondientes para los planos basales y prismáticos indican la existencia de una componente basal pronunciada, con un máximo de 16, asociada a las grandes zonas sin recrystalizar presentes en la aleación.

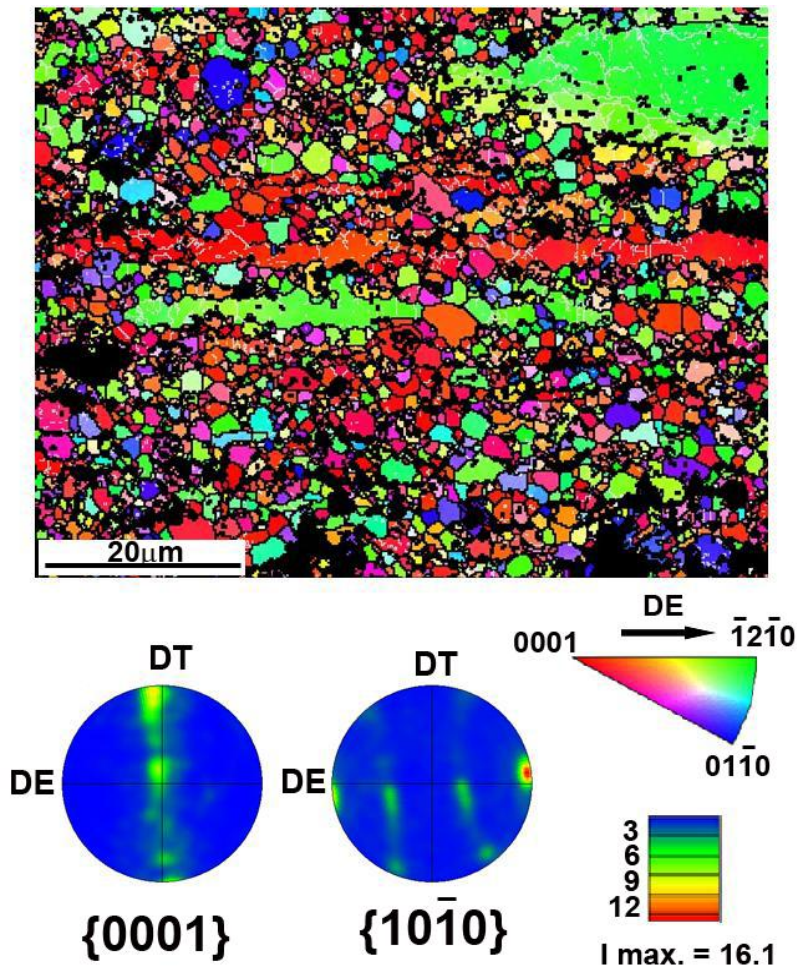


Figura 4.74: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C. OIM y FIP junto con las figuras de polos correspondientes a los planos {0001} y {10-10}.

Los principales parámetros microestructurales de la aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C se resumen en la Tabla 4.22.

Tabla 4.22: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C. Parámetros microestructurales: naturaleza de las fases (Fases), fracción en volumen de segundas fases ($V_{V\text{fase}}$), tamaño de partículas de las segundas fases (d_{fase}), fracción en volumen de precipitados (V_{Vpp}), tamaño de precipitados (d_{pp}), fracción en volumen de áreas sin recrystalizar ($V_{V\text{UnDRX}}$), fracción en volumen de área recrystalizada ($V_{V\text{rec}}$), tamaño de grano recrystalizado (TG), distribución de tamaño de grano (DTG) e intensidad de textura (I).

CeMM3.5 colada extruida a 300 °C	
Fases	MgZnCeMM (Fase T)+ $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Y}_2$
$V_{V\text{fase}}$ (%)	14.3 ± 2.5
d_{fase} (μm)	2.6 ± 0.5
V_{Vpp} (%)	0.2 ± 0.1
d_{pp} (nm)	18 ± 2
$V_{V\text{UnDRX}}$ (%)	5.8 ± 0.5
$V_{V\text{rec}}$ (%)	resto (79.7)
TG (μm)	1.9 ± 0.1
DTG	bimodal
I	9

4.3.2.2. Caracterización mecánica

Dureza

La dureza de la aleación tras la extrusión a 300 °C (Tabla 4.23) aumenta un 34 % con respecto a la del estado de colada, como consecuencia del refinamiento microestructural. Además, se ha comprobado que la adición de cerio mischmetal produce un aumento de un 18 % respecto a la aleación ternaria extruida a 300 °C.

Tabla 4.23: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C. Dureza Vickers.

Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C	HV
Dureza (10 Kg)	86.2 ± 1.5

Comportamiento en tracción

Influencia de la temperatura de ensayo:

Para evaluar la influencia de la temperatura en las propiedades mecánicas de la aleación extruida, se realizaron ensayos de tracción en el intervalo T_{amb} -350 °C a una velocidad inicial de deformación de 10^{-4} s^{-1} . Las curvas tensión real-deformación real a las distintas temperaturas de ensayo se presentan en la Figura 4.75. Los valores del límite elástico ($\sigma_{0.2}$), resistencia máxima (R_{max}) y alargamiento a rotura (e) se recogen en la Tabla 4.24 y se han representado gráficamente en la Figura 4.76. De acuerdo con estas gráficas, el comportamiento mecánico de esta aleación con la temperatura se puede dividir en dos intervalos. En el primero (T_{amb} -250 °C), el límite elástico y resistencia máxima disminuyen progresivamente conforme aumenta la temperatura mientras que en el segundo intervalo (por encima de 250 °C) el límite elástico y la resistencia máxima caen a valores muy bajos pero el material experimenta grandes alargamientos con deformaciones de hasta el 350 %. Cabe destacar que todas las curvas presentan cierto grado de endurecimiento, incluso a temperaturas elevadas.

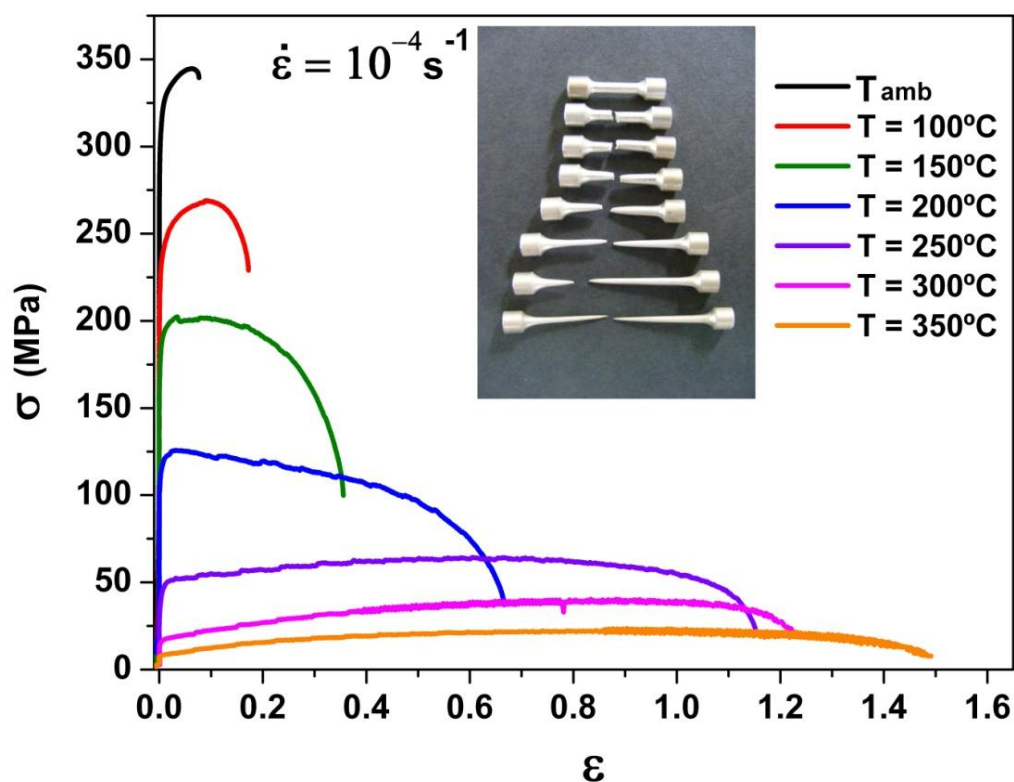


Figura 4.75: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C. Curvas tensión real-deformación real a diferentes temperaturas a 10^{-4} s^{-1} y comparativa de las probetas deformadas.

Tabla 4.24: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C. Valores del límite elástico, resistencia máxima y alargamiento a rotura a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	R_{max} (MPa)	Alargamiento (%)
T_{amb}	301	344	14
100	222	269	27
150	178	202	51
200	109	126	98
250	37	64	216
300	15	40	242
350	7	22	345

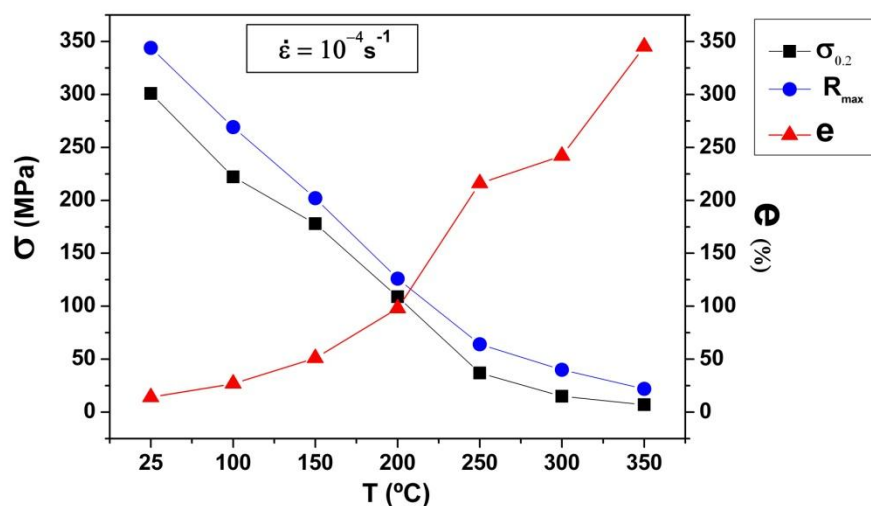


Figura 4.76: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C. Evolución con la temperatura del límite elástico ($\sigma_{0.2}$), resistencia máxima (R_{max}) y alargamiento a rotura (e) en muestras ensayadas a 10^{-4} s^{-1} .

Estudio de los mecanismos de deformación a temperaturas intermedias y altas:

Para establecer los mecanismos de deformación que operan en el intervalo de temperaturas de 200 a 350 °C se ha estudiado la dependencia de la tensión con la velocidad de deformación. Se realizaron dos tipos de ensayos, ensayos de tracción a rotura variando la velocidad inicial de deformación en dicho intervalo de temperaturas y ensayos de saltos con cambios de la velocidad de deformación a lo largo del ensayo. La influencia de la velocidad de deformación en el comportamiento mecánico del material, en el mencionado intervalo de temperaturas, se presenta en la Figura 4.77. Se comprueba que el límite elástico y la resistencia máxima aumentan con la velocidad de deformación. Destaca la elevada resistencia mecánica que presenta la aleación a 200 °C en todo el intervalo de velocidades, superando los 120 MPa para la velocidad más lenta. A 350 °C y para todas las velocidades de deformación, las probetas presentan alargamientos superiores al 240 %, alcanzando un máximo de 345 % a la velocidad más lenta (10^{-4} s^{-1}).

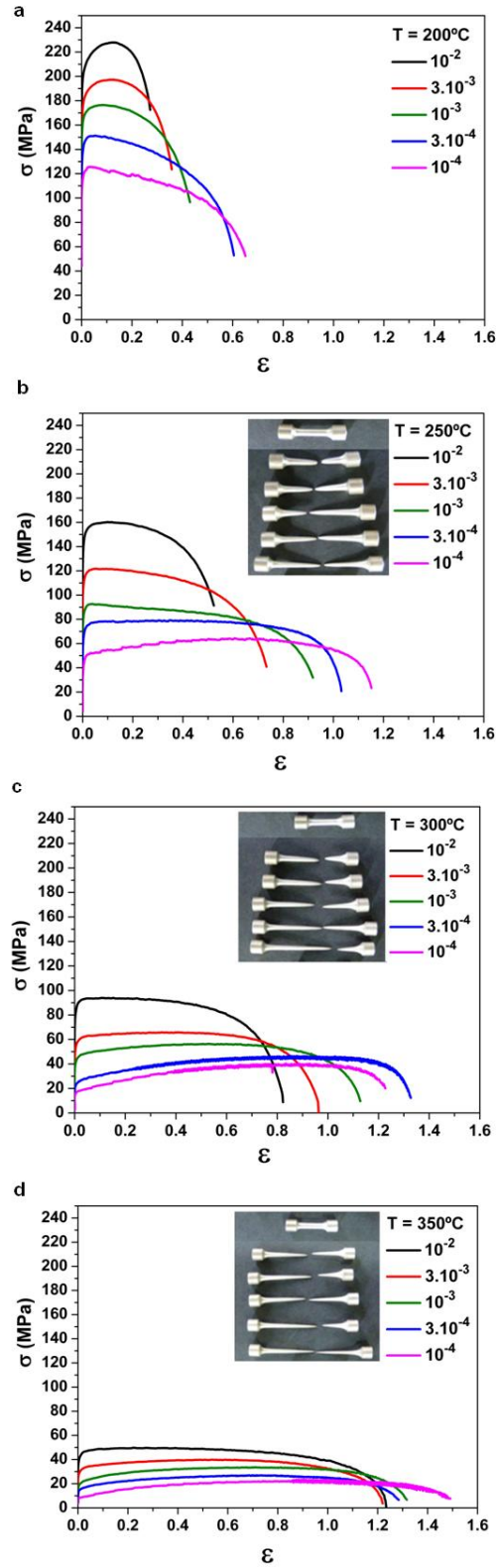


Figura 4.77: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C. Curvas tensión real-deformación real, a diferentes velocidades de deformación, en el intervalo de temperaturas de 200-350 °C.

La Figura 4.78 muestra la dependencia de la tensión de fluencia (tensión en estado estacionario) con la velocidad de deformación en el intervalo de velocidades de deformación 10^{-1} - 10^{-5} s^{-1} . Los datos obtenidos a partir de ensayos a rotura se representan mediante símbolos vacíos y los obtenidos de los ensayos de saltos con símbolos sólidos. Estos valores difieren notablemente a 350 °C, temperatura que está por encima de la de extrusión. Por ello, esta dispersión se atribuye al crecimiento de grano que tiene lugar en el material durante los ensayos a rotura por el mantenimiento a esta temperatura durante un tiempo más prolongado que durante los ensayos de saltos. A partir de estas curvas se han calculado los exponentes de tensión aparente n (Tabla 4.25). De la gráfica se deduce que a bajas velocidades de deformación el mecanismo que controla la deformación es el deslizamiento de las fronteras de grano ($n = 2$) y la energía de activación aparente calculada es de 88 KJ/mol, muy próxima a la energía de difusión del magnesio a lo largo de las fronteras de grano. Para velocidades de deformación altas, se obtienen valores del exponente n comprendidos entre 6 y 9 por lo que se deduce que el mecanismo que controla la deformación está ligado al deslizamiento de dislocaciones. La energía de activación calculada es 143 KJ/mol, próxima a la energía de autodifusión del magnesio a través de la red. A 350 °C, el valor de n calculado a partir de los ensayos a rotura, es en todo el intervalo de velocidades de deformación igual a 5 indicando que la deformación está gobernada por el deslizamiento de dislocaciones.

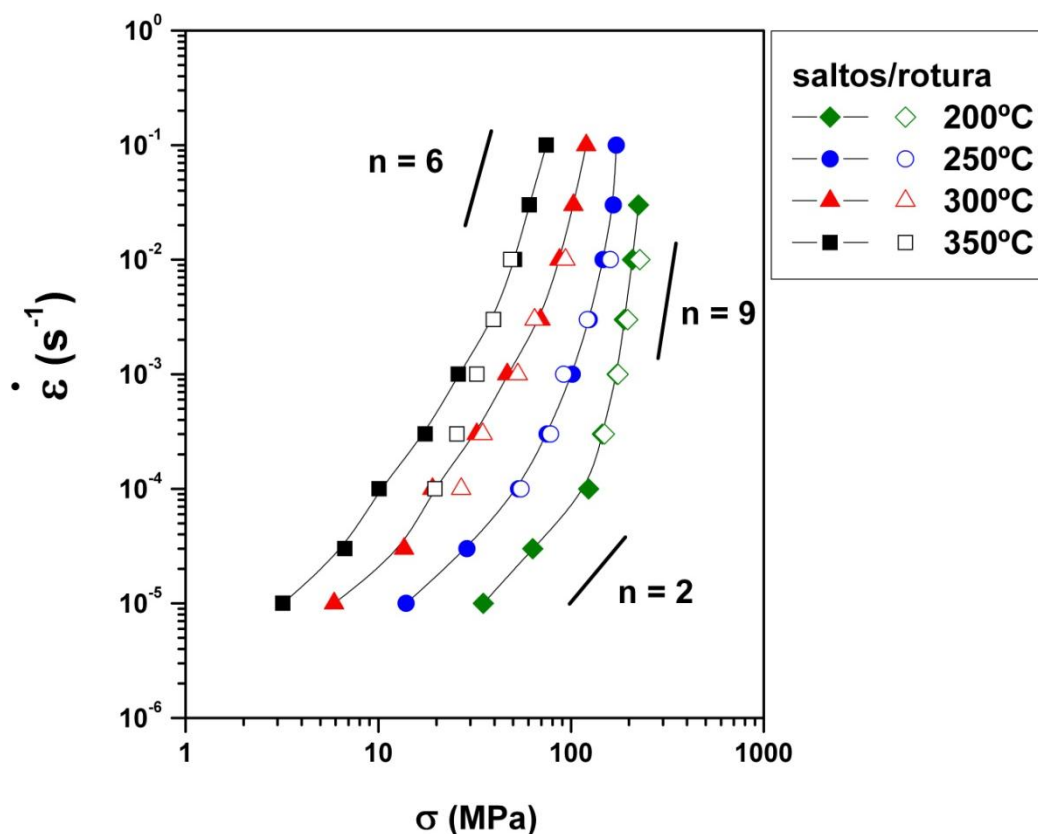


Figura 4.78: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C. Curvas velocidad de deformación-tensión de fluencia entre 200 y 350 °C representadas en escala logarítmica.

Tabla 4.25: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C. Valores del exponente de tensión n a diferentes temperaturas y velocidades de deformación calculados a partir de ensayos a rotura y de ensayos de cambios en la velocidad de deformación.

Temperatura (°C)	$\dot{\epsilon}$ (s^{-1})	n (saltos)	$\dot{\epsilon}$ (s^{-1})	n (rotura)
200	$3 \cdot 10^{-2} - 10^{-3}$	9	$10^{-2} - 3 \cdot 10^{-3}$	8
	$10^{-3} - 10^{-5}$	2		
250	$10^{-1} - 10^{-4}$	6	$10^{-2} - 10^{-4}$	5
	$10^{-4} - 10^{-5}$	2		
300	$10^{-1} - 3 \cdot 10^{-3}$	6	$10^{-2} - 3 \cdot 10^{-3}$	4
	$3 \cdot 10^{-3} - 10^{-5}$	2	$3 \cdot 10^{-3} - 10^{-4}$	3
350	$10^{-1} - 3 \cdot 10^{-3}$	6	$10^{-2} - 10^{-4}$	5
	$3 \cdot 10^{-3} - 10^{-5}$	2		

Análisis fractográfico de las muestras ensayadas:

La Figura 4.79 presenta la superficie de fractura de la aleación ensayada a temperatura ambiente y velocidad de 10^{-4} s^{-1} . Se visualiza una fractura dúctil con una pequeña estricción, como se distingue en la Figura 4.79a. Igualmente se aprecia una fractura con crestas y valles, como muestra la imagen 4.79b. En la micrografía de electrones retrodispersados (Figura 4.79c), se aprecia la gran fracción en volumen de segundas fases característica de esta aleación. Durante el ensayo de tracción la matriz de magnesio, de carácter dúctil, deforma en torno a estas partículas duras y frágiles. Por el diferente comportamiento de la matriz de magnesio y las partículas de la segunda fase, la acomodación de la deformación en la intercara entre ambas fases origina concentraciones de tensiones que se relajan mediante la nucleación de cavidades que conducen a la descohesión de la matriz con las partículas. De este modo se generan una gran cantidad de microhuecos, distinguibles en las micrografías 4.79d y 4.79e, que crecen con la deformación plástica hasta llegar a coalescer en una gran grieta cuya propagación catastrófica provoca la fractura del material. Además, la existencia de partículas gruesas fracturadas en el interior de las cavidades es indicativa de la transferencia de carga de la matriz a las partículas hasta su rotura.

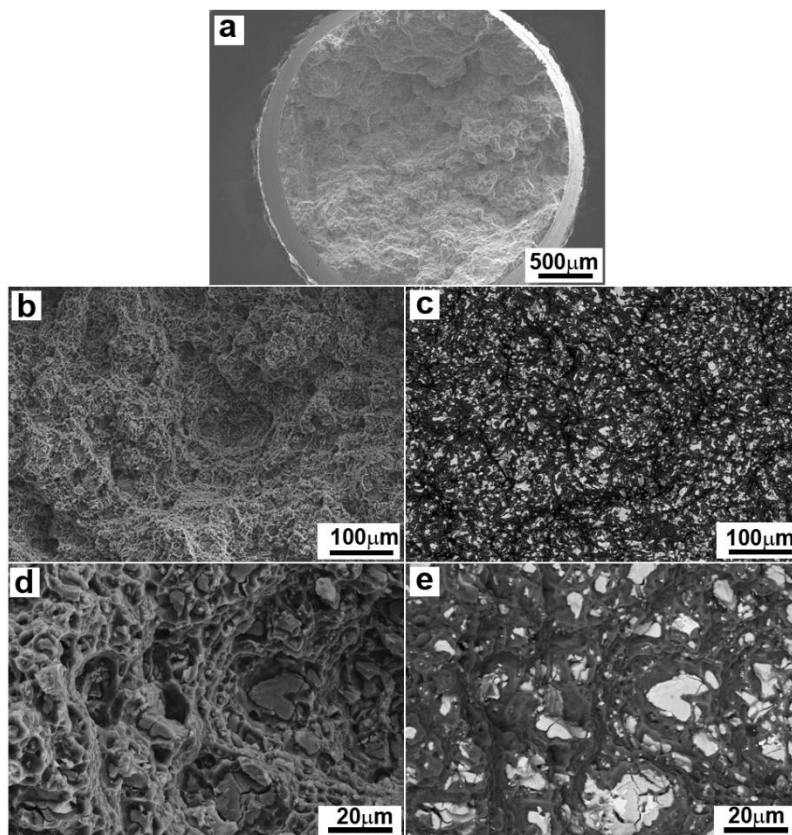


Figura 4.79: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C, ensayada a temperatura ambiente a 10^{-4} s^{-1} . Superficie de fractura a diferentes aumentos: (a) (b) y (d) Imagen de electrones secundarios (c) y (e) Imagen de electrones retrodispersados.

Influencia de la temperatura de ensayo en la deformación:

En la Figura 4.80 se presentan las secciones metalográficas longitudinales de probetas ensayadas a 10^{-4} s^{-1} a temperatura ambiente, 200, 250 y 350 °C, mostrando la zona de cabeza, una zona próxima a la fractura y la de fractura. A temperatura ambiente, las tres zonas mantienen la estructura característica de la extrusión, con las segundas fases distribuidas en forma de bandas paralelas a la dirección de extrusión. En la zona de fractura se observan partículas gruesas fracturadas, con grietas perpendiculares a la dirección de carga que las atraviesan completamente, pero que sin embargo no penetran en la matriz de magnesio (Figuras 4.80b y c). A 200 °C, la estructura típica de extrusión se mantiene incluso en la zona de fractura, y las segundas fases mantienen su integridad, sin romperse. Las fisuras que se aprecian en las partículas más gruesas

en la zona de fractura, (de menor tamaño que las observadas a temperatura ambiente y en la que se ha introducido magnesio por difusión) son similares a las que aparecen en la zona de cabeza por tanto éstas se han tenido que producir durante el proceso de extrusión.

A temperaturas superiores a 200 °C, las partículas en la zona deformada y especialmente en la zona próxima a la fractura se fragmentan y aparecen distribuidas homogéneamente en la matriz de magnesio (4.80i, l). Asimismo se observan cavidades tanto en la zona de ensayo como de fractura que aparecen mayoritariamente contiguas a las partículas de segunda fase.

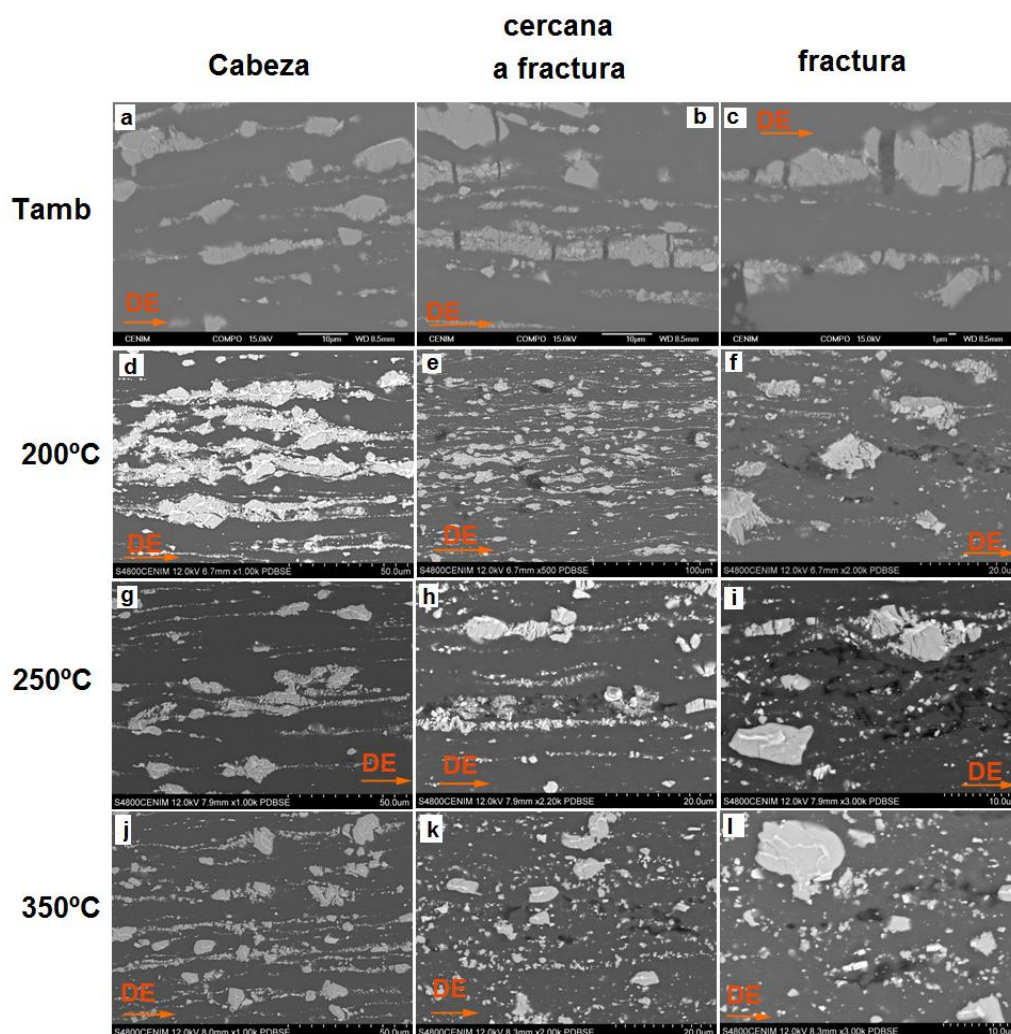


Figura 4.80: Aleación CeMM3.5 colada extruida a 300 °C ensayada a 10^{-4} s^{-1} . Sección longitudinal de las probetas en la zona de cabeza (a, d, g y j), zona cercana a fractura (b, e, h y k) y zona de fractura (c, f, i y l) a varias temperaturas de ensayo.

Los mapas EBSD y sus correspondientes figuras de polos han permitido analizar la evolución de la microestructura durante la deformación a bajas (10^{-4} s^{-1}) y altas ($3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) velocidades de deformación, en la cabeza, zona de ensayo y región de fractura. La zona de fractura de la probeta ensayada a temperatura ambiente no ha podido estudiarse debido a que la gran deformación acumulada impidió la generación y, por tanto, la observación de bandas de Kikuchi.

A temperatura ambiente y velocidades de deformación lentas (10^{-4} s^{-1}), las grandes áreas sin recrystalizar que quedaron en el material tras la extrusión aún persisten en la zona de ensayo, contribuyendo en gran medida a aumentar la textura basal, como muestran las correspondientes figuras de polos (Figura 4.81b). Las áreas sin recrystalizar presentan en su interior una elevada densidad de fronteras de grano de bajo ángulo, aún mayor que en las mismas zonas de la barra extruida, que evidencian que el deslizamiento de dislocaciones es capaz de incrementar la desorientación en la región sin recrystalizar pero sin que llegue a ser suficiente para producir la recrystalización completa de estas zonas.

A 200°C , no se aprecian cambios relevantes en la distribución de las segundas fases, que permanecen perfectamente alineadas en la dirección de extrusión tras la deformación. La deformación, por el contrario, causa cambios notables en la estructura del grano de la matriz de magnesio, como se aprecia claramente al comparar las zonas de cabeza libres de deformación con las zonas de ensayo y fractura (Figura 4.82). Los mapas demuestran que en la cabeza coexisten las áreas que quedaron sin recrystalizar tras la extrusión (UnDRX) con granos de tamaño muy fino (Figura 4.82a). Sin embargo, la deformación induce una progresiva recrystalización que se refleja en la menor fracción en volumen y en el tamaño de las zonas sin recrystalizar aún existentes en la zona de ensayo, pero que desaparecen completamente en la región de la fractura. Además, en la zona de fractura, donde la concentración de tensiones es mayor, el grano recrystalizado no es

equiaxial sino que se encuentra alargado en la dirección del esfuerzo aplicado. A esta temperatura, por tanto, la deformación está controlada por el movimiento de dislocaciones, en consonancia con el exponente de tensión $n = 8$ calculado en el análisis de las curvas de fluencia (Tabla 4.25).

A mayor temperatura (350 °C), en la zona de cabeza desaparecen por completo las áreas sin recrystalizar (UnDRX) que va acompañado de un engrosamiento del grano, alcanzando tamaños de hasta 20 μm . En distintas zonas, su crecimiento está impedido por las partículas de segunda fase, como muestra el mapa de EBSD de la Figura 4.83a. Otro aspecto a destacar, es el refinamiento de las partículas de segunda fase y su redistribución en la matriz de magnesio, siendo tal redistribución más acusada en la zona próxima a la fractura. Los granos de magnesio también experimentan algunos cambios reseñables como consecuencia de la deformación. En la zona de ensayo, algunos granos se encuentran alargados en la dirección de la carga, mientras que el resto retienen en mayor o menor grado su carácter equiaxial. Esto puede ser indicativo de la combinación de dos mecanismos de deformación: movimiento de dislocaciones y deformación por deslizamiento de fronteras de grano y estaría de acuerdo con el cambio de pendiente (y por ende de mecanismo de deformación) observado a 350 °C en las curvas de fluencia (Figura 4.78).

Para velocidades de deformación de $3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y alta temperatura (300 °C), la aleación en la zona de cabeza presenta áreas sin recrystalizar con una gran densidad de fronteras de bajo ángulo (Figura 4.84a). Conforme avanza la deformación, en la zona de ensayo, se observa la presencia de subgranos, como se aprecia en la parte inferior de la Figura 4.84b. Además es destacable, que la mayor parte de los granos están alargados en la dirección del esfuerzo. El aspecto de la microestructura difiere completamente en la zona de la fractura. Allí, la rescrystalización llega a ser completa, con la presencia de granos equiaxiales mucho más finos que los existentes en las zonas de cabeza y de ensayo, y que se encuentran orientados al azar de tal modo que suavizan la

acusada textura basal inicialmente presente en la barra extruida (Figura 4.84c). Además, cabe resaltar, una ligera redistribución de las partículas de segunda fase.

Velocidad = 10^{-4} s^{-1} y $T = \text{ambiente}$:

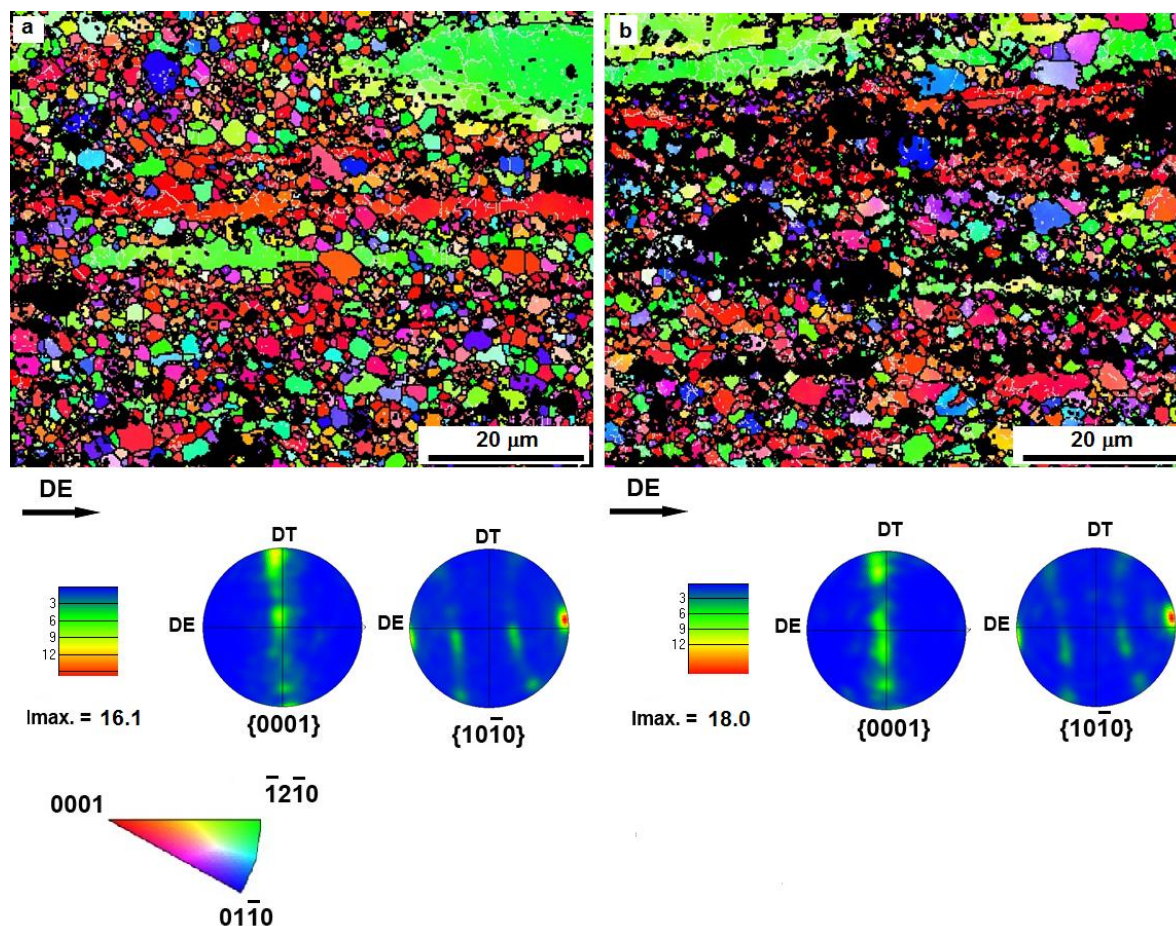


Figura 4.81: OIM y figuras de polos correspondientes obtenidos en la aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C, ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a T.ambiente en (a) zona de cabeza y (b) zona de ensayo.

Velocidad = 10^{-4} s^{-1} y $T = 200 \text{ °C}$:

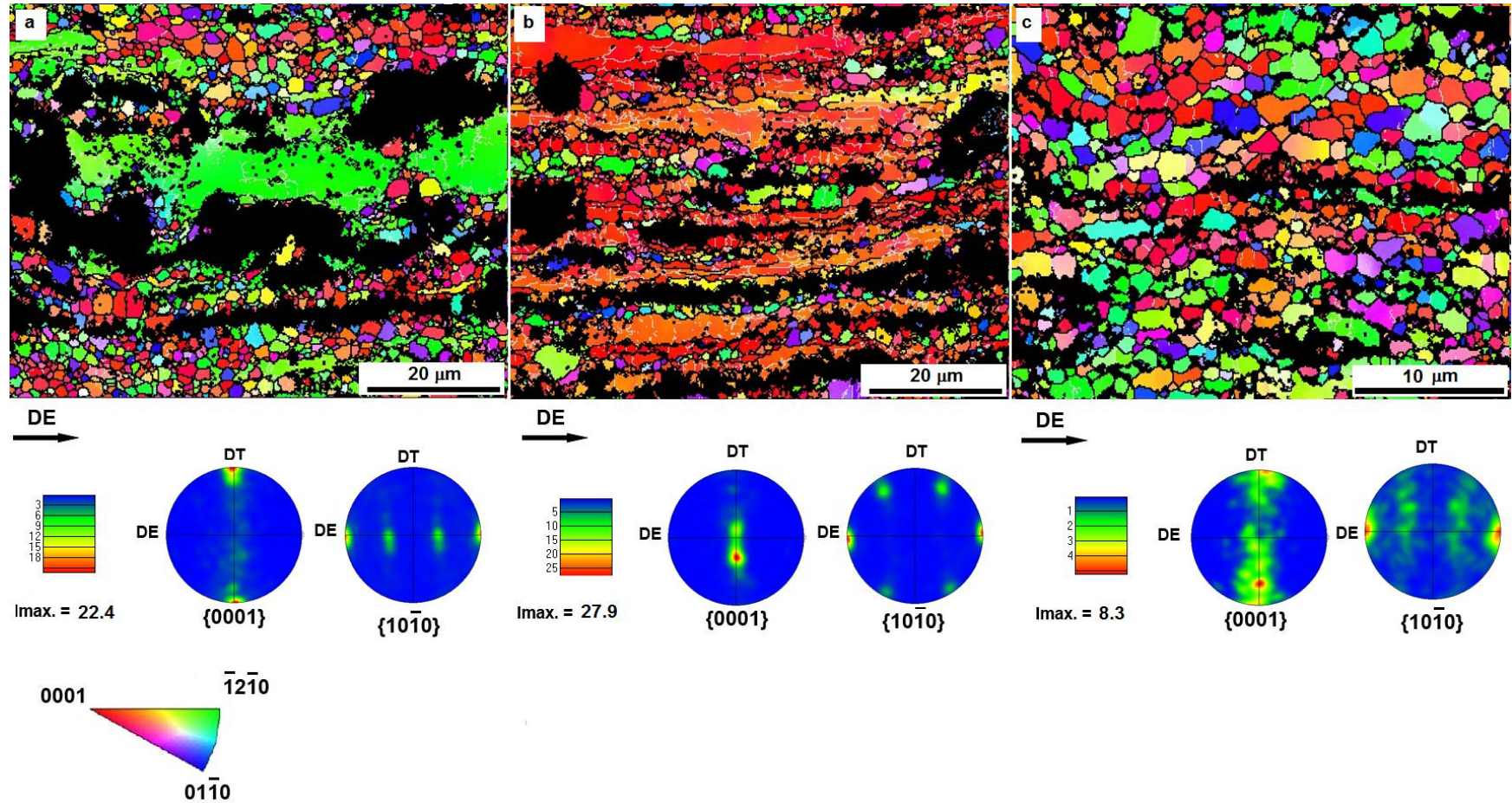


Figura 4.82: OIM y figuras de polos correspondientes obtenidos en la aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C, ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a 200 °C en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

Velocidad = 10^{-4} s^{-1} y $T = 350 \text{ °C}$:

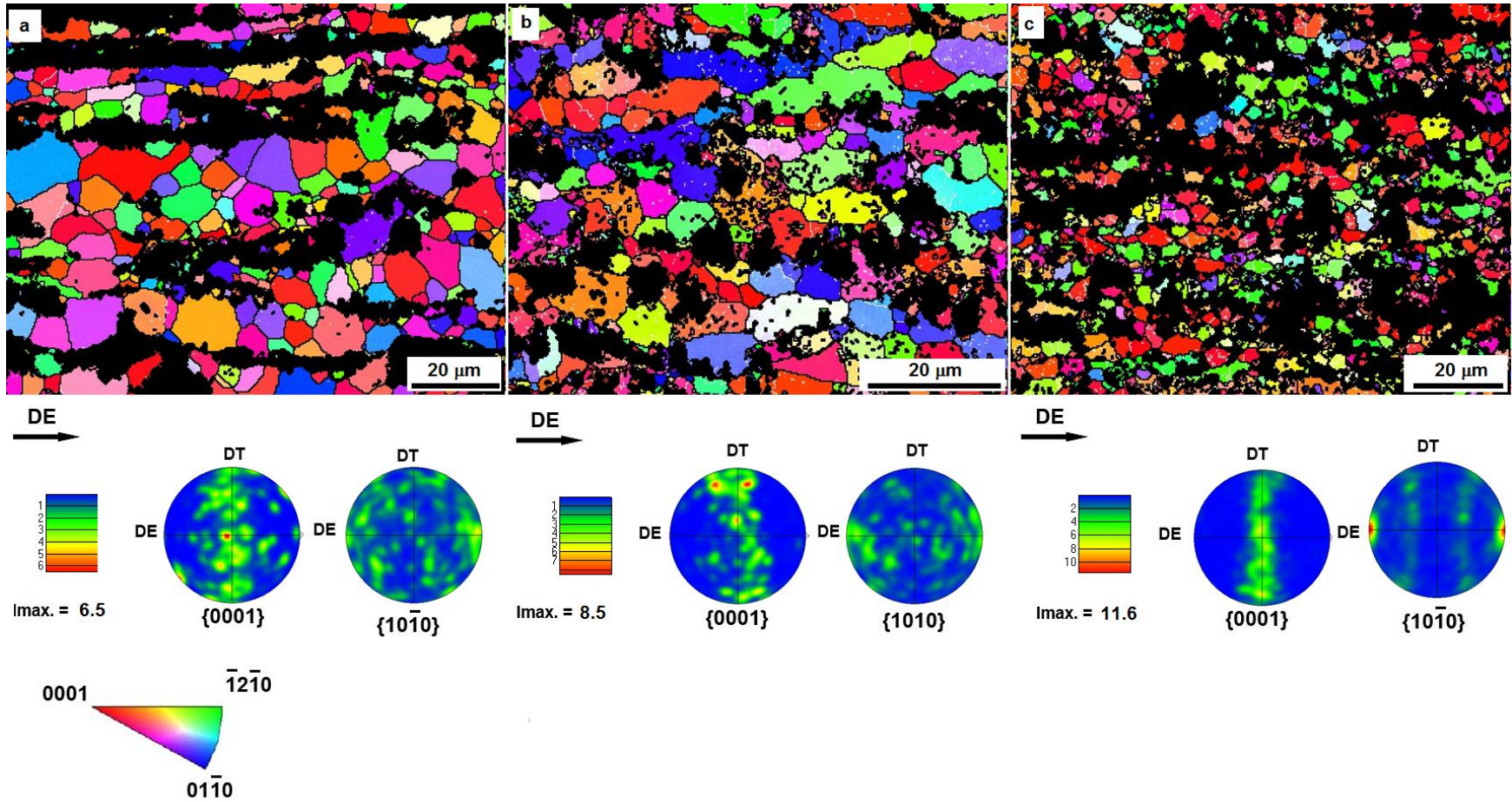
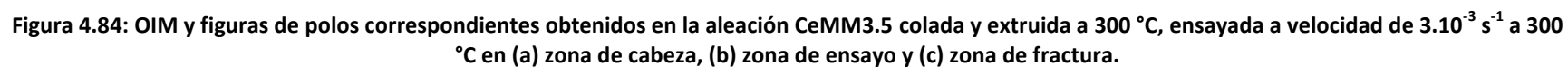


Figura 4.83: OIM y figuras de polos correspondientes obtenidos en la aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C, ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a 350 °C en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.



4.3.3 Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 400 °C

4.3.3.1. Caracterización microestructural

El material extruido a 400 °C no experimenta ninguna variación en cuanto a la naturaleza de las fases con respecto al extruido a 300 °C, como indica el espectro de DRX de la Figura 4.85. Las fases identificadas son la matriz de magnesio, la Fase W y la fase ternaria Mg-Zn-CeMM designada en la bibliografía como Fase T.

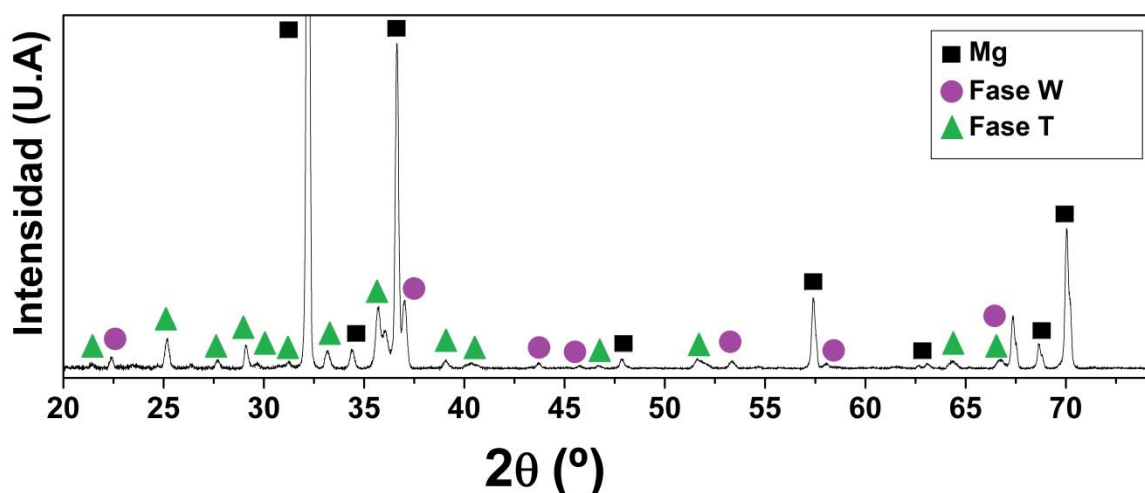


Figura 4.85: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 400°C. Espectro de DRX.

La microestructura de la sección longitudinal que se muestra en la Figura 4.86 presenta también una gran fracción en volumen de segundas fases distribuidas a lo largo de la dirección de extrusión. A mayores aumentos se distinguen las tres fases mencionadas con anterioridad: la fase más oscura corresponde a la matriz de magnesio, la fase de tonalidad gris es la mayoritaria entre las segundas fases y la de mayor tamaño, mientras que la fase brillante es la de menor tamaño y la menos abundante. Los microanálisis de EDS realizados sobre cada una de estas fases se recogen en la Tabla 4.26. Los valores medidos revelan que la matriz contiene algo de cinc e itrio en solución sólida. El cerio mischmetal se concentra en las partículas de tonalidad gris, siendo su composición

muy similar a las identificadas como Fase T en el material extruido a 300 °C, con un contenido de cinc de 20 % at. y un contenido de CeMM del 7 % at. Estos resultados concuerdan con lo recogido en la bibliografía [17, 19, 23]. Por último, la fase brillante rica en cinc e itrio y con concentraciones mucho menores de tierras raras (alrededor del 2 % at.) corresponde a la Fase W. Posiblemente, la concentración medida en tierras raras provenga de la contribución de las numerosas partículas de Fase T contiguas a las partículas de Fase W analizadas.

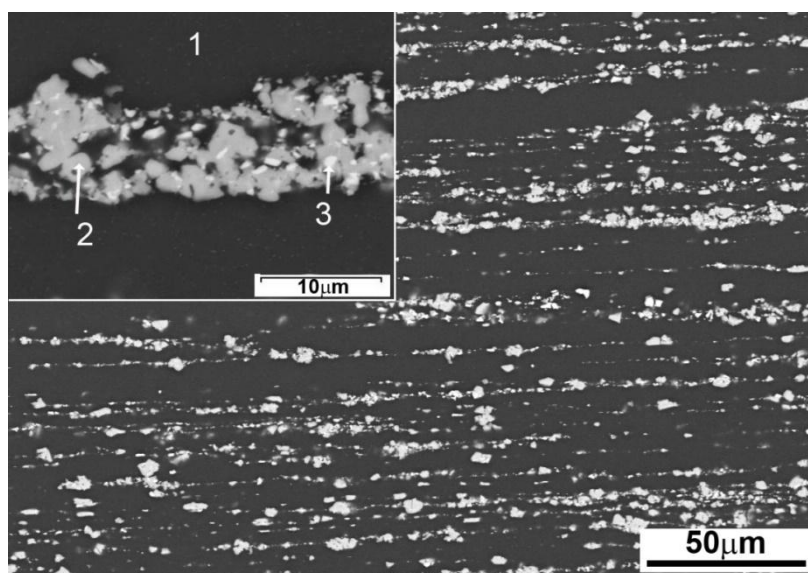


Figura 4.86: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 400 °C. Imagen de electrones retrodispersados y detalle a superiores aumentos.

Tabla 4.26: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 400 °C. Resultados microanalíticos semicuantitativos de las regiones marcadas en la micrografía 4.86.

Región analizada	Mg (at.%)	Zn (at.%)	Y (at.%)	CeMM (at.%)
1 matriz	99.0	0.9	0.1	0.0
2 fase gris	72.7	19.9	0.2	7.0
3 fase brillante	57.4	28.2	11.9	2.4

Para completar la caracterización del material y determinar el tamaño, distribución y fracción en volumen de las segundas fases, se llevaron a cabo observaciones mediante MET.

La imagen de campo claro 4.87a muestra partículas gruesas con un tamaño superior a $3\ \mu\text{m}$. El microanálisis por EDS indica que su contenido en cerio y cinc es próximo al 7 % y 20 % at., respectivamente. La total ausencia de itrio y su correspondiente diagrama de difracción de electrones confirman que se trata de la Fase T.

Numerosas partículas esféricas distribuidas tanto en el interior del grano como anclando las fronteras de grano aparecen en la imagen de campo claro de la Figura 4.87b. A pesar de su reducido tamaño, los resultados del microanálisis confirman que contienen elevadas concentraciones de itrio y cinc, con una total ausencia de tierras raras. En esta misma figura, la partícula de morfología rectangular se identifica como Fase W sin tierras raras, lo que demuestra que el cerio detectado en los microanálisis de EDS en el MEB es efectivamente contribución de las partículas de Fase T circundantes.

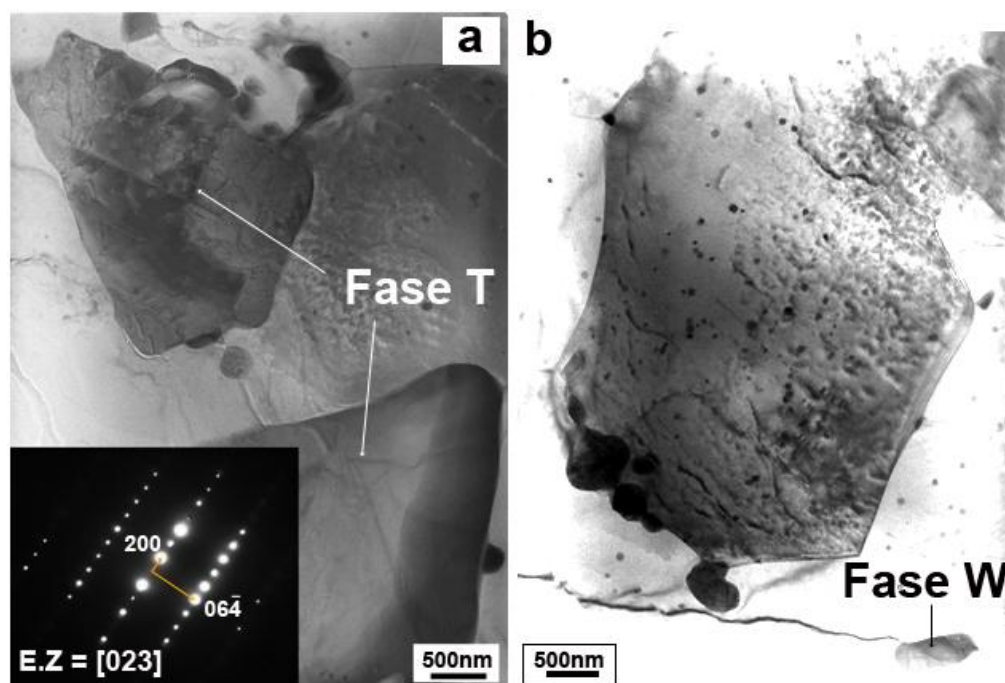


Figura 4.87: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a $400\ ^\circ\text{C}$. Imágenes de campo claro mostrando (a) partículas de Fase T y diagrama de difracción de electrones en el eje de zona $[023]$, (b) precipitados en la matriz y Fase W.

Mediante microscopía cuantitativa a través de imágenes de MEB y MET se ha calculado la fracción en volumen de segundas fases y su tamaño. En los histogramas de la Figura 4.88 se representan la distribución de tamaños tanto de las partículas de segunda fase como de los precipitados más finos del interior del grano. El tamaño medio de las partículas gruesas es de 2 μm , y su fracción en volumen del 14 %. En el caso de las partículas finas, el tamaño medio es de 36 nm y su fracción en volumen de tan solo el 0.2 %.

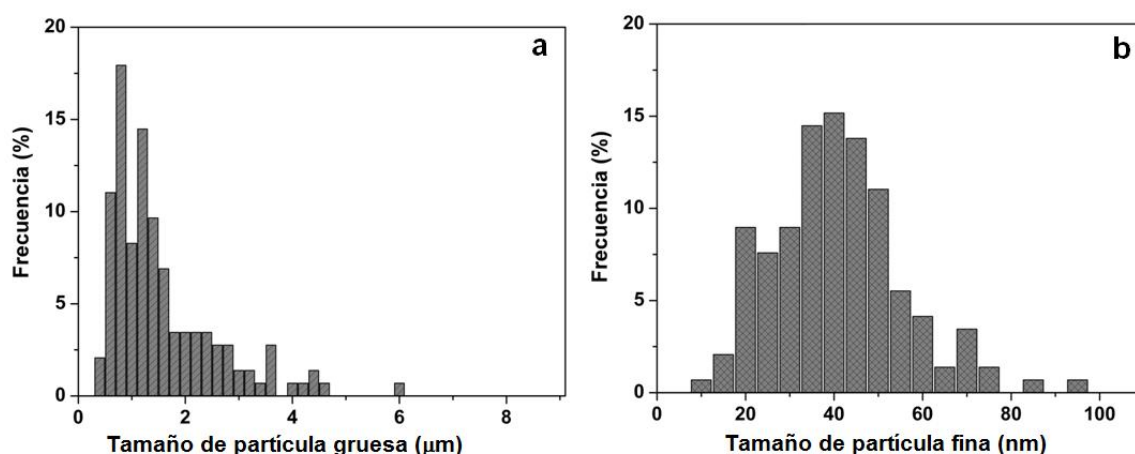


Figura 4.88: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 400 °C. (a) Distribución de tamaño de partículas gruesas de segunda fase, (b) distribución de tamaño de los precipitados más finos.

Sí se ha observado, sin embargo, una diferencia importante en este material con respecto al extruido a menor temperatura y es que durante la extrusión se ha producido la recristalización completa de la matriz de magnesio, como se puede comprobar en la Figura 4.89a, donde las zonas de granos equiaxiales cubren la totalidad de la superficie. El histograma de la Figura 4.89b proporciona la distribución de tamaños de grano, siendo el tamaño medio 6.8 μm , prácticamente el doble que el de las zonas recristalizadas del material extruido a 300 °C.

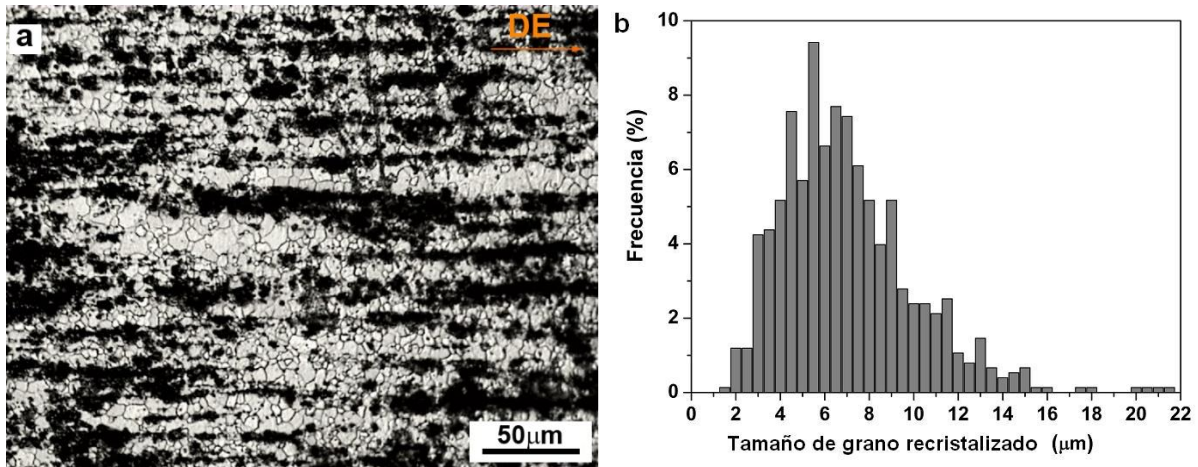


Figura 4.89: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 400 °C. (a) micrografía óptica de la sección longitudinal atacada, (b) distribución de tamaño grano de las regiones recrystalizadas.

La textura, calculada mediante DRX y EBSD se presenta en las Figuras 4.90 y 4.91, respectivamente. La primera presenta las figuras de polos de los planos basales $\{0001\}$ y de los planos prismáticos $\{10\bar{1}0\}$ de la aleación. En esta ocasión la componente basal es muy débil, con una intensidad máxima de 3, que indica que existe una baja densidad de granos con sus planos basales orientados paralelamente a la dirección de extrusión.

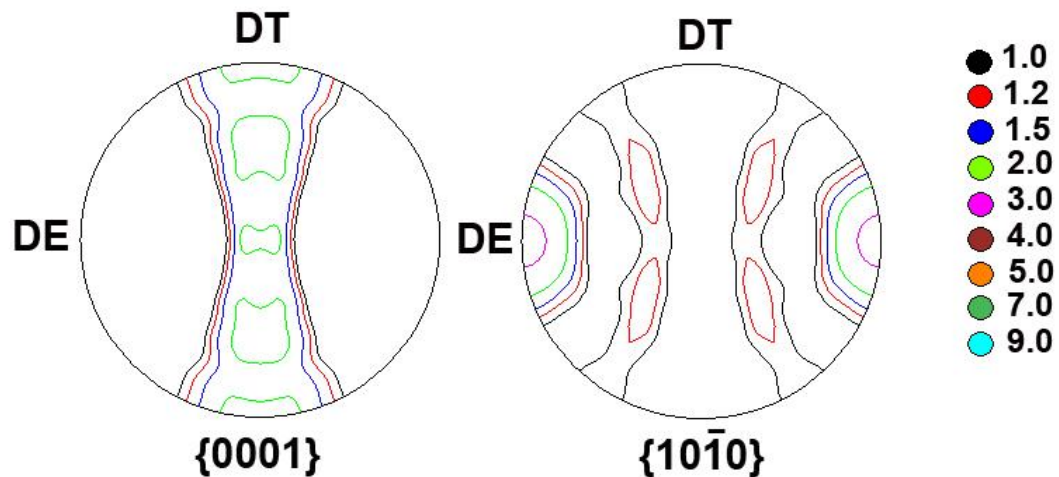


Figura 4.90: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 400 °C. Figuras de polos calculadas correspondientes a los planos $\{0001\}$ y $\{10\bar{1}0\}$ obtenidos mediante DRX.

Por otro lado, el OIM (Figura 4.91) revela una estructura de grano homogénea, con granos equiaxiales de diversos tamaños y diferentes orientaciones cristalográficas, que demuestran que durante el proceso de extrusión a 400 °C se ha producido la recrystalización completa de la aleación.

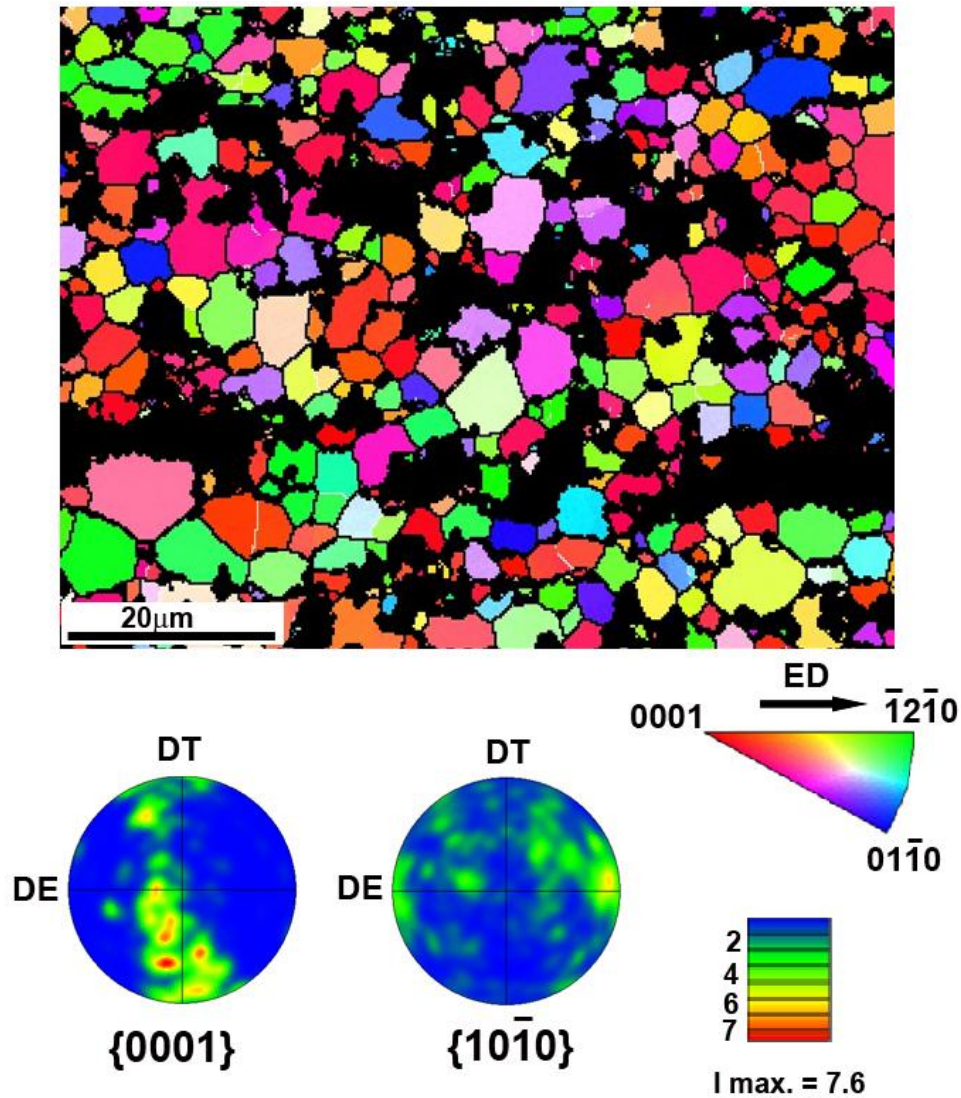


Figura 4.91: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 400 °C. OIM y FIP junto con las figuras de polos correspondientes a los planos {0001} y {10 $\bar{1}$ 0}.

Los principales parámetros microestructurales determinados se recogen en la Tabla 4.27.

Tabla 4.27: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 400 °C. Parámetros microestructurales: naturaleza de las fases (Fases), fracción en volumen de segunda fase ($V_{V\text{fase}}$), tamaño de partículas de la segunda fase (d_{fase}), fracción en volumen de precipitados ($V_{V\text{pp}}$), tamaño de precipitados (d_{pp}), fracción en volumen de áreas sin recrystalizar ($V_{V\text{UndRX}}$), fracción en volumen de área recrystalizada ($V_{V\text{rec}}$), tamaño de grano recrystalizado (TG), distribución de tamaño de grano (DTG) e intensidad de textura (I).

	CeMM3.5 colada extruida a 400 °C
Fases	MgZnCeMM (Fase T)+ $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Y}_2$
$V_{V\text{fase}}$ (%)	14.0 ± 1.2
d_{fase} (μm)	2.0 ± 0.3
$V_{V\text{pp}}$ (%)	0.2 ± 0.1
d_{pp} (nm)	36 ± 9
$V_{V\text{UndRX}}$ (%)	---
$V_{V\text{rec}}$ (%)	resto (85.8)
TG (μm)	6.8 ± 0.1
DTG	equiaxial
I	3

4.3.3.2. Caracterización mecánica

Dureza

El material presenta una dureza de 67 HV (Tabla 4.28) muy inferior a los 86 HV medidos en la aleación extruida a menor temperatura. Esto tiene que estar relacionado fundamentalmente con el engrosamiento del grano de la matriz de magnesio, que llega a ser casi el doble del de la aleación extruida a 300 °C, como consecuencia de la recrystalización completa que ha tenido lugar durante la extrusión a tan elevada temperatura.

Tabla 4.28: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 400 °C. Dureza Vickers.

Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 400 °C	HV
Dureza (10 Kg)	67.2 ± 1.7

Comportamiento en tracción

Influencia de la temperatura de ensayo

El comportamiento mecánico en tracción de la aleación extruida a 400 °C, a diferentes temperaturas y a una velocidad inicial de deformación de 10^{-4} s^{-1} se presenta en la Figura 4.92. En la Figura 4.93 se representan la variación del límite elástico, resistencia máxima y alargamiento con la temperatura de ensayo. Los valores se recogen en la Tabla 4.29. De nuevo, se distinguen dos intervalos; en el primero (T_{amb} -250 °C) se produce un descenso progresivo del límite elástico y de la resistencia máxima. Además, todas las curvas muestran que una vez superado el límite elástico aparece una región de endurecimiento que tiende a ser menor a medida que aumenta la temperatura. En el segundo intervalo (temperaturas superiores a 250 °C) el límite elástico y resistencia caen a valores muy bajos, si bien la ductilidad del material aumenta considerablemente, llegando a alcanzarse grandes alargamientos, hasta el 252 %.

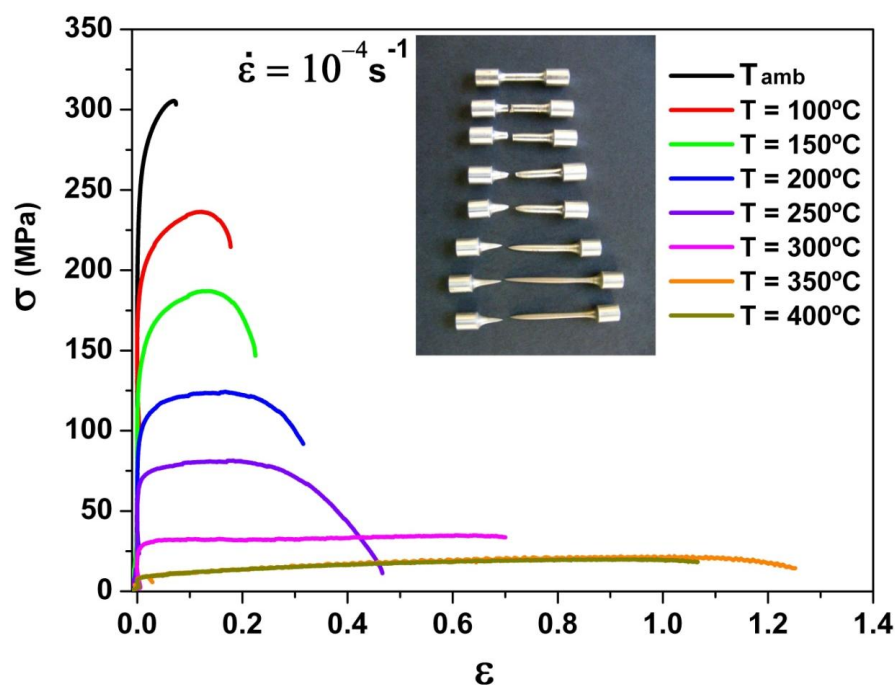


Figura 4.92: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 400 °C. Curvas tensión real-deformación real a diferentes temperaturas a 10^{-4} s^{-1} y comparativa de las probetas deformadas.

Tabla 4.29: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 400 °C. Valores del límite elástico, resistencia máxima y alargamiento a rotura a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	R_{max} (MPa)	Alargamiento (%)
T_{amb}	224	305	13
100	176	236	22
150	125	187	29
200	90	124	38
250	62	81	63
300	19	35	151
350	8	21	252
400	4	13	149

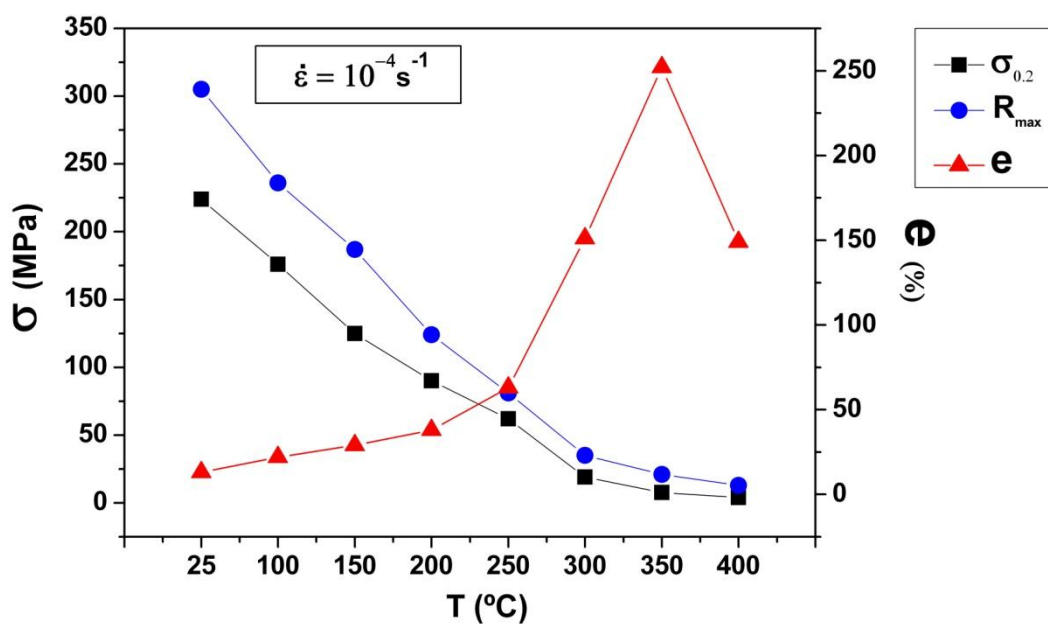


Figura 4.93: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 400 °C. Evolución con la temperatura de ensayo del límite elástico ($\sigma_{0.2}$), resistencia máxima (R_{max}) y alargamiento a rotura (e) de muestras ensayadas a $10^{-4} s^{-1}$ entre T_{amb} y 400 °C.

Estudio de los mecanismos de deformación a temperaturas intermedias y altas:

La dependencia de la tensión con la velocidad de deformación de la aleación extruida a 400 °C se evaluó en el rango de temperaturas 300-400 °C. Al igual que en la extruida a 300 °C, se realizaron ensayos de tracción a rotura y ensayos de saltos.

La Figura 4.94 compara las curvas tensión real-deformación real para velocidades comprendidas entre 10^{-2} y 10^{-4} s^{-1} , en el intervalo de temperaturas citado, y muestra una imagen de las probetas ensayadas. Como es habitual, el límite elástico y resistencia máxima aumenta al incrementar la velocidad de deformación, excepto la probeta traccionada a 400 °C a velocidad de 10^{-4} s^{-1} que supera los valores de resistencia obtenidos a $3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Figura 4.94c). El aumento de la resistencia a tan elevada temperatura está muy probablemente relacionado con el endurecimiento asociado al crecimiento de grano, que se ve favorecido a medida que disminuye la velocidad de deformación.

Es destacable, además que la aleación a 300 °C presenta un endurecimiento evidente a todas las velocidades de deformación, especialmente a las velocidades más altas de deformación. Por el contrario, el endurecimiento es en principio menos acusado a 350 y 400 °C. Aunque pueda parecer que se alcanza un estado relativamente estacionario, se puede comprobar cómo la tensión aumenta en proporción más a estas temperaturas que a 300 °C, especialmente a las más bajas velocidades de deformación.

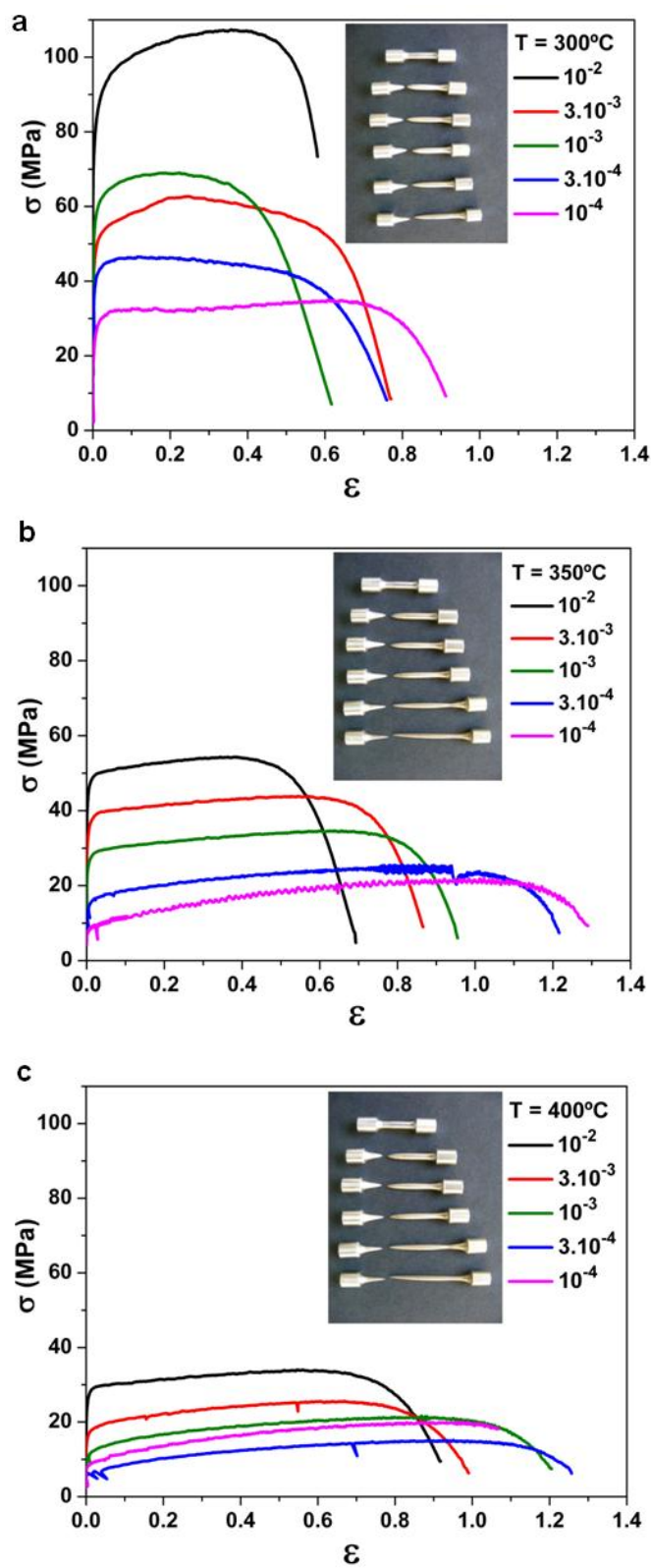


Figura 4.94: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 400°C . Curvas de tensión real-deformación real, a diferentes velocidades de deformación, en el intervalo de temperaturas de $300\text{-}400^\circ\text{C}$.

En la Figura 4.95 se representan los valores velocidad de deformación - tensión en el estado estacionario, en el intervalo de temperaturas de 200-400 °C a las velocidades de deformación comprendidas dentro del rango 10^{-1} - 10^{-5} s⁻¹. Se han utilizado tanto los datos procedentes de ensayos de tracción a rotura (símbolos vacíos) como los de los ensayos con cambios en la velocidad de deformación (símbolos sólidos). Estos valores son muy próximos en el intervalo 300-350 °C, pero difieren a 400 °C. Este efecto, se ha observado en todas las aleaciones estudiadas ensayadas a temperaturas próximas o superiores a las que se ha realizado el proceso de extrusión y se asocia, principalmente, al crecimiento de grano que experimenta la aleación en los ensayos de rotura, más prolongados en el tiempo que los ensayos de saltos que llegan a ser más evidentes cuando se comparan con los ensayos a rotura a las velocidades de deformación más bajas.

Para todas las temperaturas se distinguen dos intervalos en los que el exponente de tensión adquiere valores distintos. Los valores del exponente n calculados en los distintos intervalos de temperatura y velocidades de deformación se recogen en la Tabla 4.30. A bajas velocidades de deformación, el exponente de tensión n toma valores comprendidos entre 2 y 3, por lo que el mecanismo que controla la deformación es el DFG. La energía de activación calculada es de 133 KJ/mol, muy próximo a la energía de autodifusión del magnesio a través de la red, cuyo valor es de 135KJ/mol. A altas velocidades de deformación n se encuentra dentro del rango de valores 4-10, que indicaría que la deformación pasa a estar controlada por mecanismo que implica el movimiento de dislocaciones. La energía de activación calculada es de 162 KJ/mol, superior a la energía de autodifusión del magnesio. Asimismo, cabe reseñar que a 400 °C, el exponente de la tensión es próximo a 5 cuando se calcula la partir de los datos obtenidos en los ensayos a rotura.

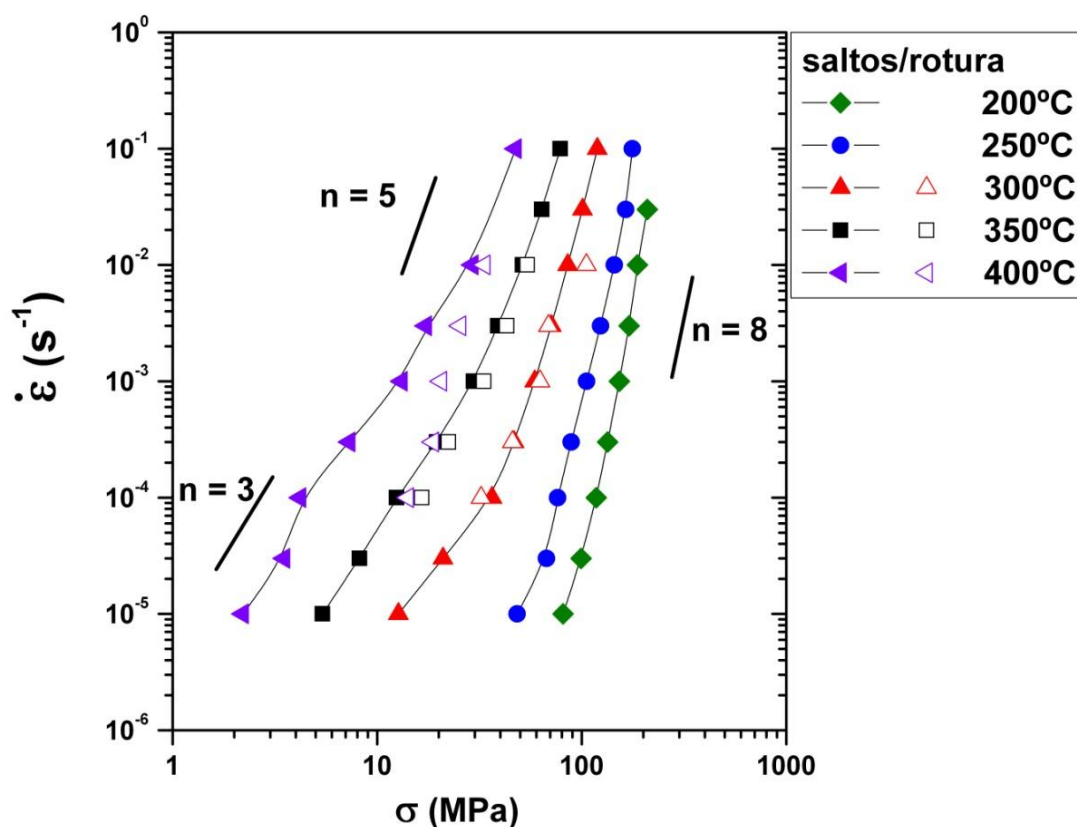


Figura 4.95: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 400 °C. Curvas velocidad de deformación-tensión de fluencia entre 200 y 400 °C representadas en escala logarítmica.

Tabla 4.30: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 400 °C. Valores del exponente de tensión n a diferentes temperaturas y velocidades de deformación calculados a partir de ensayos a rotura y de ensayos de cambios en la velocidad de deformación.

Temperatura (°C)	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	n (saltos)	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	n (rotura)
200	$3 \cdot 10^{-2} - 10^{-4}$	10	---	---
	$10^{-4} - 10^{-5}$	6	---	---
250	$10^{-1} - 3 \cdot 10^{-5}$	8	---	---
	$3 \cdot 10^{-5} - 10^{-5}$	3	---	---
300	$10^{-1} - 10^{-4}$	6	$10^{-2} - 3 \cdot 10^{-4}$	4
	$10^{-4} - 10^{-5}$	2	$3 \cdot 10^{-4} - 10^{-4}$	3
350	$10^{-1} - 10^{-3}$	5	$10^{-2} - 3 \cdot 10^{-4}$	5
	$10^{-3} - 10^{-5}$	2	$3 \cdot 10^{-4} - 10^{-4}$	3
400	$10^{-1} - 10^{-2}$	5	$10^{-2} - 10^{-4}$	5.5
	$10^{-2} - 10^{-5}$	2		

Análisis fractográfico de las muestras ensayadas:

Las micrografías de la Figura 4.96 muestran la superficie de fractura de la aleación extruida a 400 °C ensayada a temperatura ambiente a 10^{-4} s^{-1} . La fractura es similar a la que presenta la aleación extruida a 300 °C. Se aprecian multitud de cavidades que albergan partículas de segunda fase (Figuras 4.96a y b). Asimismo en las imágenes 4.96c y d se comprueba que las partículas de mayor tamaño se encuentran fracturadas, lo que indica la existencia de una cierta transferencia de carga matriz-partícula. Conforme aumenta la deformación plástica las cavidades generadas crecen, coalescen y ocasionan la fractura de la probeta, indicando que se trata de una fractura dúctil.

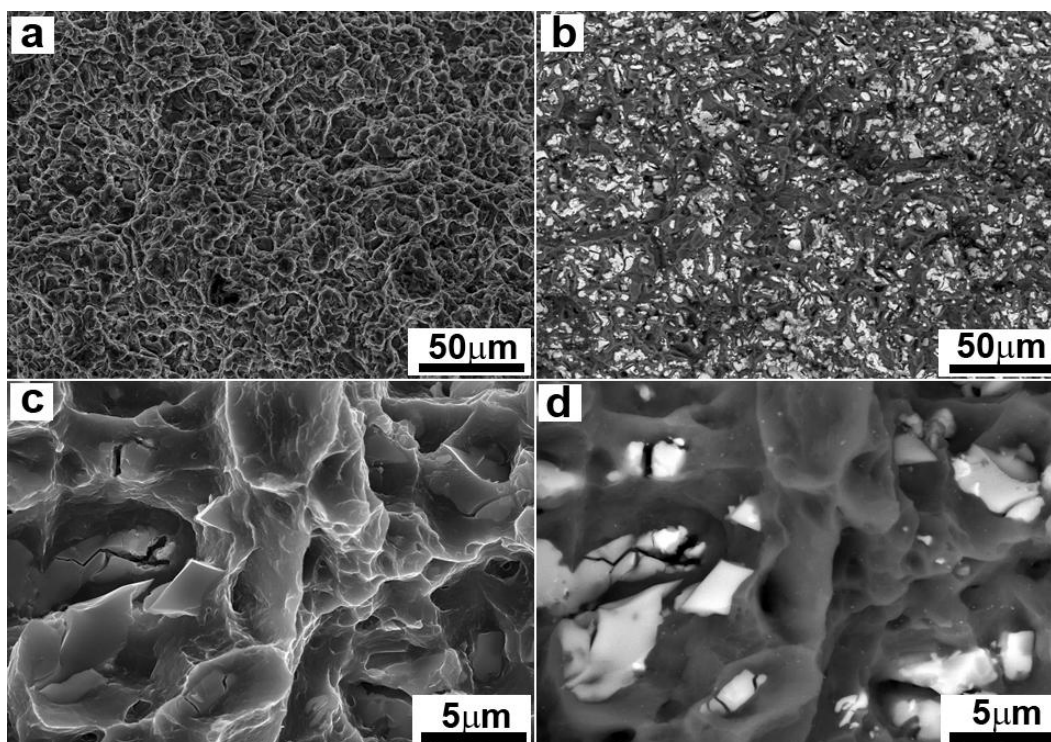


Figura 4.96: Aleación CeMM3.5 colada y extruida a 400 °C, ensayada a temperatura ambiente a 10^{-4} s^{-1} . Superficie de fractura a diferentes aumentos: (a) y (c) Imagen de electrones secundarios (b) y (d) Imagen de electrones retrodispersados.

Influencia de la temperatura de ensayo en la deformación:

La Figura 4.97 muestra las secciones longitudinales de las probetas ensayadas a 10^{-4} s^{-1} a 100 °C, 200 y 400 °C. Se presentan la zona de cabeza, exenta de deformación, la zona cercana a la fractura y la región donde se ha producido la fractura.

La microestructura en las diferentes zonas estudiadas es similar a la de la misma aleación extruida a 300 °C. A 100 °C se generan grietas, perpendiculares a la dirección de carga que atraviesan las partículas de segunda fase (ver Figura 4.97c). Tales grietas se concentran en la zona de fractura y tienden a desaparecer en las regiones fuera de la zona de estricción. A 200 °C, las partículas continúan alineadas a lo largo de la dirección de extrusión en toda la zona deformada, mantienen su integridad, incluso en la zona donde ocurre la fractura. A diferencia de la muestra ensayada a 100 °C, se observan numerosas cavidades, principalmente concentradas en torno a las partículas.

A 400 °C, la deformación causa una cierta fragmentación de las partículas de Fase T, aunque la característica más reseñable es la desaparición de la estructura de bandas existente en la barra extruida que es sustituida por una microestructura en la que las partículas de segunda fase tienden a distribuirse en la matriz de magnesio durante la deformación. La redistribución depende del grado de deformación, por lo que es muy homogénea en la zona de fractura pero tiende a ser más heterogénea al alejarse de dicha zona. La generación de cavidades queda restringida a las zonas próximas a la fractura que es donde se concentra la deformación.

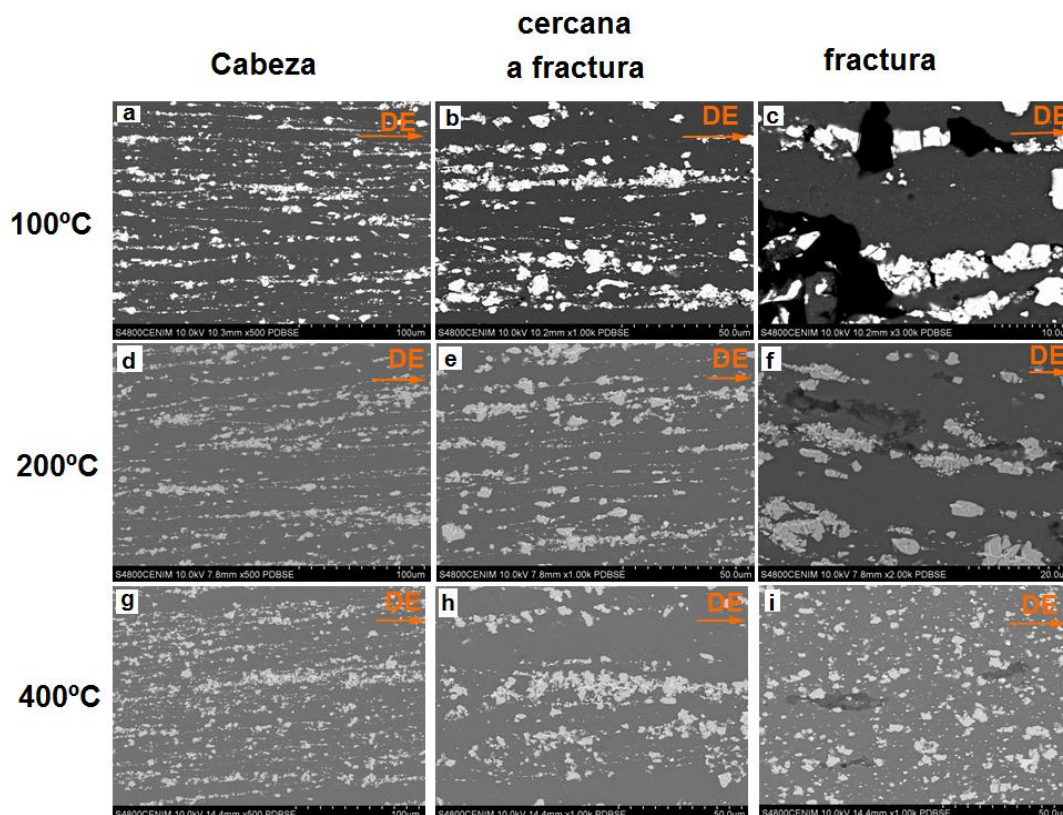


Figura 4.97: Aleación CeMM3.5 colada extruida a 400 °C ensayada a 10^{-4} s^{-1} . Sección longitudinal de las probetas en la zona de cabeza (a, d, g), zona deformada (b, e, h) y zona de fractura (c, f, i) para varias temperaturas de ensayo.

Los mapas de EBSD y las figuras de polos de la aleación extruida a 400 °C, ensayadas a 10^{-4} s^{-1} a temperaturas en el intervalo 100-400 °C se presentan a continuación (Figuras 4.98, 4.99, 4.100 y 4.101).

A 100 y 200 °C, la zona de cabeza y ensayo muestran granos equiaxiales, si bien en la zona deformada se aprecia ya una cierta deformación de tales granos (Figuras 4.98b y 4.99b). Muchos de estos granos contienen fronteras de bajo ángulo en su interior, que en general suelen dividir los granos en dos (Figura 4.98b). Otros granos, además, muestran áreas con distinta tonalidad asociadas a la desorientación que existen entre distintas regiones del mismo grano (Figura 4.99b). Un aumento en la desorientación dentro de los mismos granos es exacerbado al aumentar la

temperatura, siendo patente con claridad en la mayoría de los granos de la muestra deformada a 200 °C y quedando restringido a muchos menos granos a 100 °C. La distorsión de los granos se acentúa en la zona de fractura, donde muchos de ellos pierden su carácter equiáxico y aparecen claramente alargados en la dirección del esfuerzo, delimitados por las segundas fases, que sí se mantienen alineadas en la dirección de extrusión (Figuras 4.98c y 4.99c). Todo ello sugiere que el mecanismo que controla la deformación es el movimiento de dislocaciones.

A 300 °C (Figura 4.100), los mapas de orientaciones en la zona de cabeza y en la zona de deformación homogénea (designada como zona de ensayo) son muy parecidos a los de 200 °C, si bien la deformación de los granos equiáxicos en la dirección del esfuerzo es mucho más acusada a 300 °C (Figura 4.100b). La diferencia más llamativa radica en el refinamiento del grano en la zona próxima a la fractura, donde en lugar de una estructura altamente deformada de los granos se encuentra una estructura fina de grano equiaxial con un tamaño de grano entre 3 y 5 μm , muy inferior al de la zona de cabeza sin deformar. Igualmente, las segundas fases pierden su alineamiento en bandas y comienzan a redistribuirse en la matriz de magnesio (Figura 4.100c).

A 400 °C, el grano crece marcadamente por efecto de la exposición prolongada a tan elevada temperatura de ensayo, como lo demuestra los mapas tomados en la cabeza de las muestras (Figura 4.101a). El carácter equiáxico del grano en la cabeza de la muestra se pierde por efecto de la deformación, apareciendo la mayoría de los granos alargados en la dirección de la carga (Figura 4.101b). En la zona de fractura, sin embargo, la microestructura es nuevamente refinada, si bien el tamaño de grano es mucho mayor que el medido en dicha zona en la muestra ensayada a 300 °C (Figura 4.101c).

Velocidad = 10^{-4} s^{-1} y $T = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$:

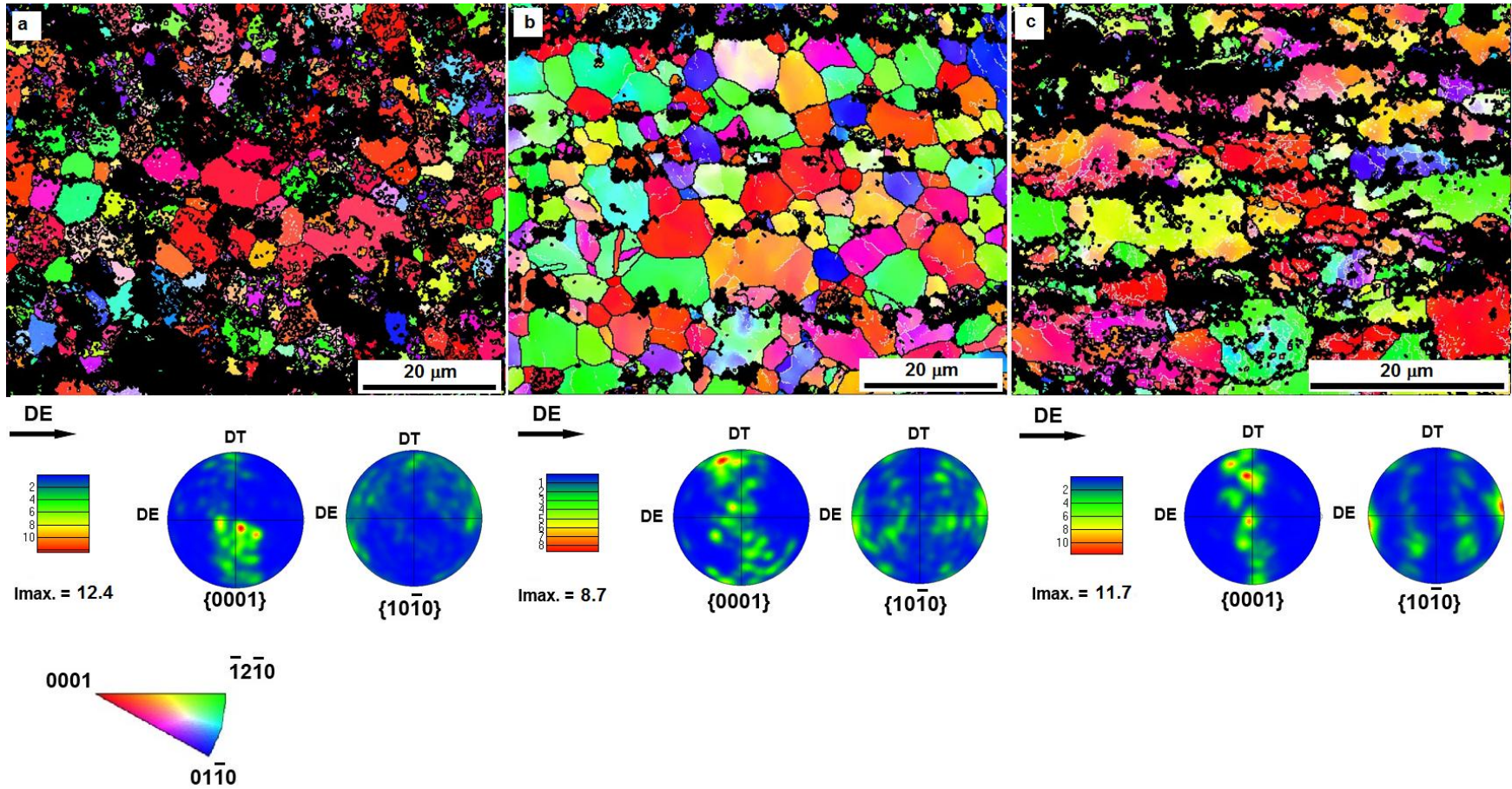


Figura 4.98: OIM y figuras de polos correspondientes obtenidos en la aleación CeMM3.5 colada y extruida a $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

Velocidad = 10^{-4} s^{-1} y $T = 200 \text{ °C}$:

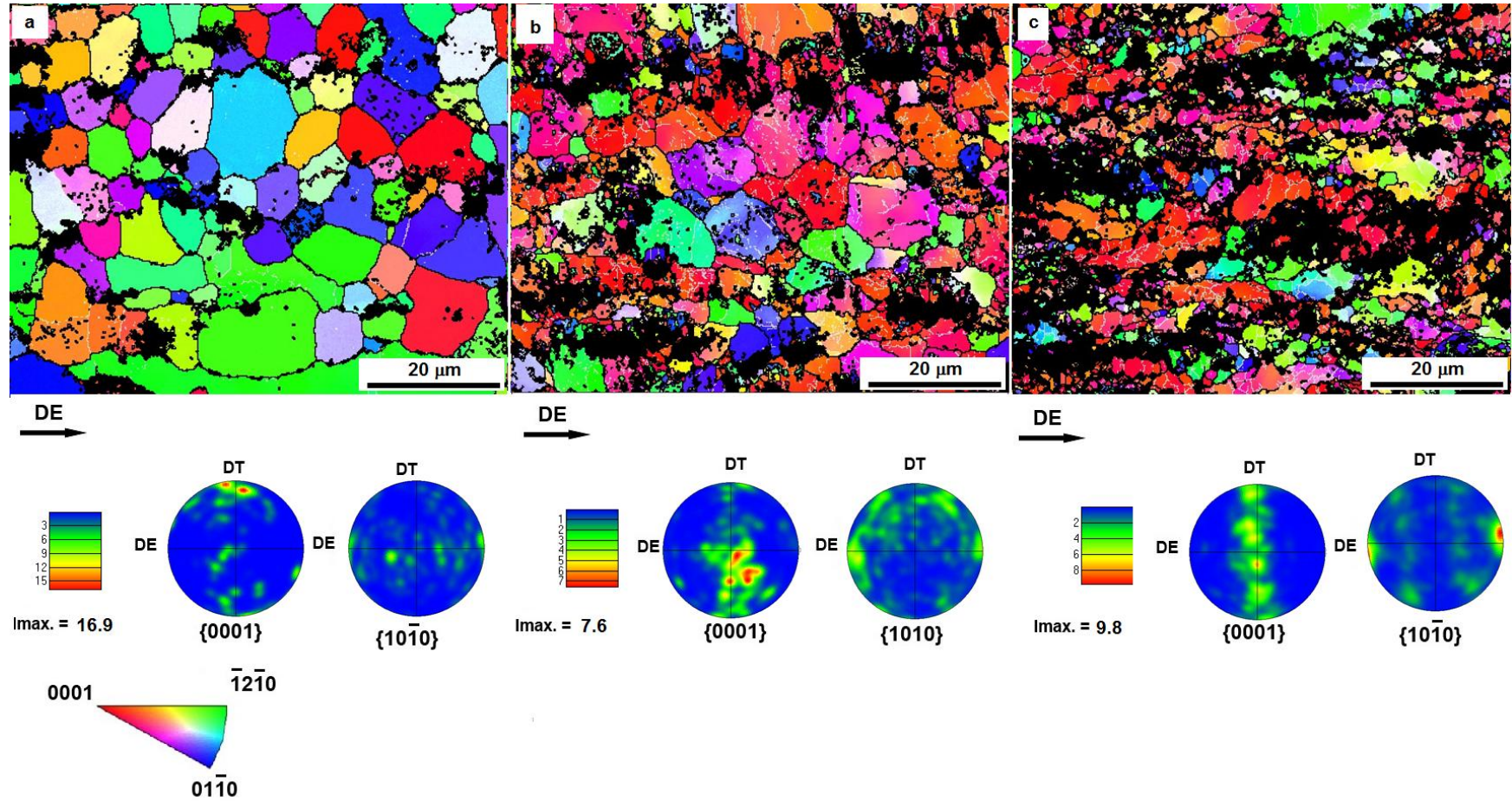


Figura 4.99: OIM y figuras de polos correspondientes obtenidos en la aleación CeMM3.5 colada y extruida a 400 °C, ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a 200 °C en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

Velocidad = 10^{-4} s^{-1} y $T = 300 \text{ °C}$:

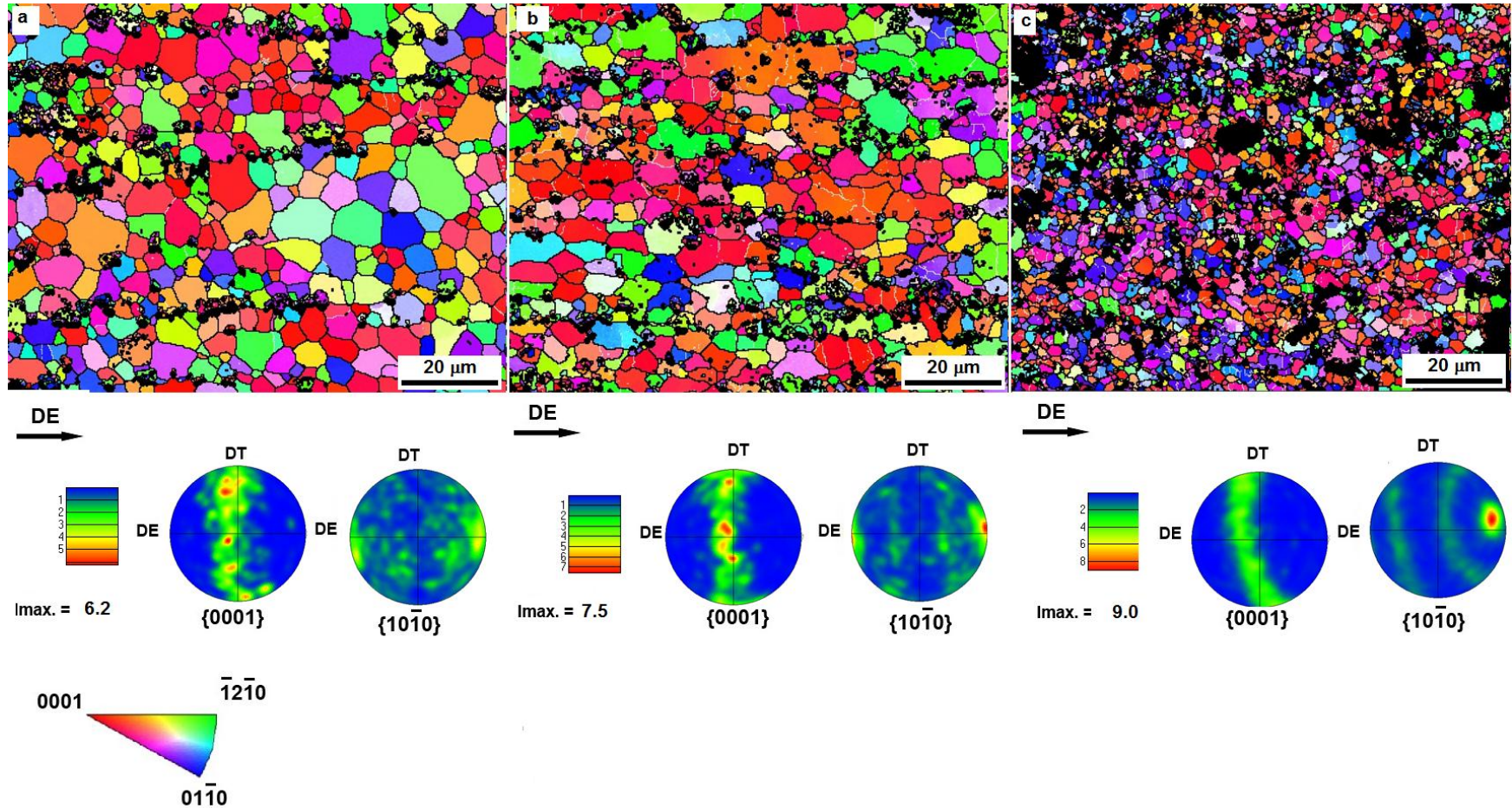


Figura 4.100: OIM y figuras de polos correspondientes obtenidos en la aleación CeMM3.5 colada y extruida a 400 °C ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a 300 °C en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

Velocidad = 10^{-4} s^{-1} y $T = 400 \text{ °C}$:

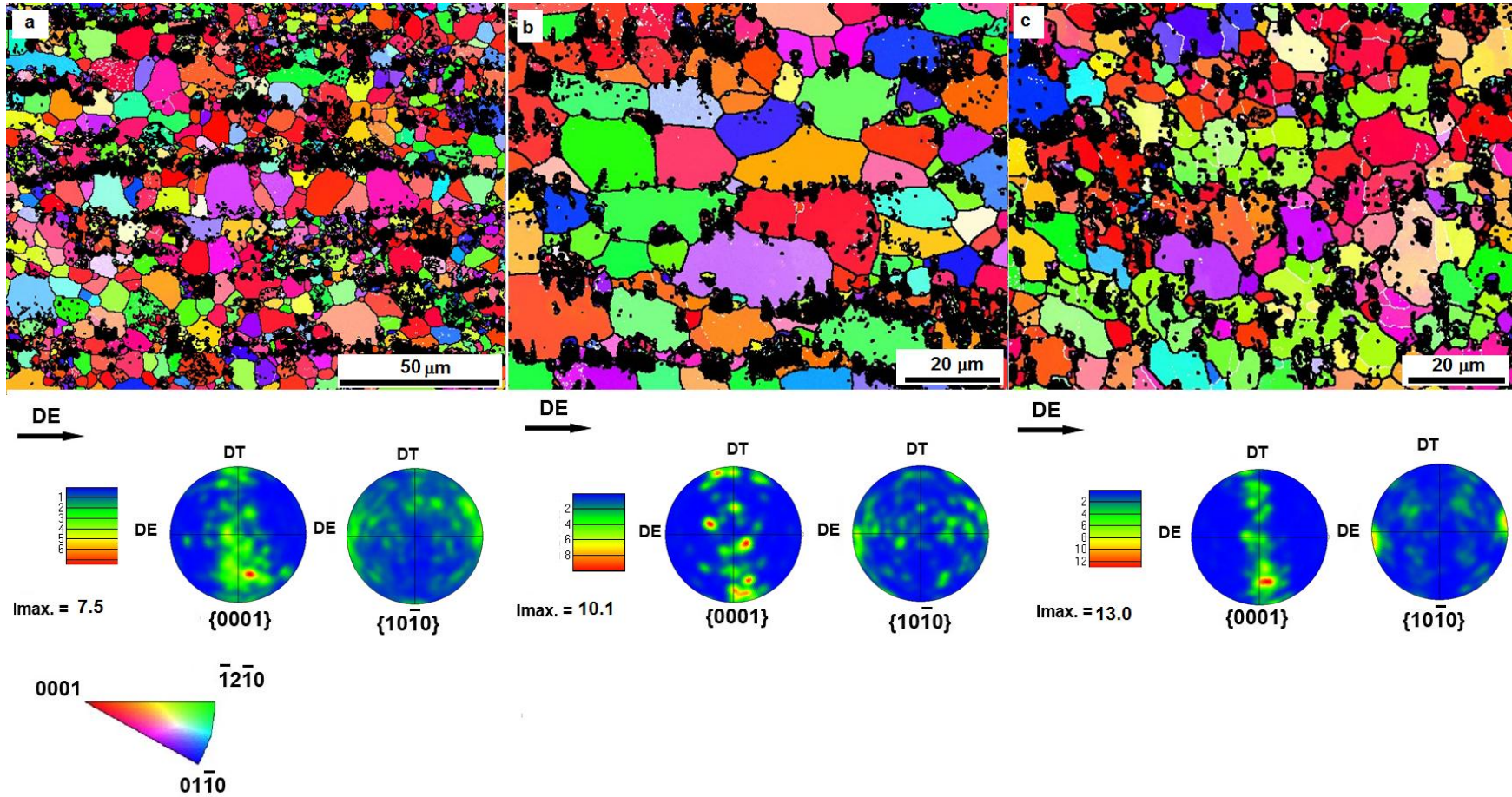


Figura 4.101: OIM y figuras de polos correspondientes obtenidos en la aleación CeMM3.5 colada y extruida a 400 °C, ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a 400 °C en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

4.4 ALEACIÓN Mg-6Zn-1Y-1Ca

4.4.1 Aleación colada

4.4.1.1. Caracterización microestructural

La microestructura de la aleación Ca1 en estado de colada se muestra en la Figura 4.102. Al igual que en el resto de aleaciones se reconoce una estructura característica de solidificación dendrítica, en la cual se distinguen claramente dos fases, la fase más oscura correspondiente a las dendritas de magnesio y una fase clara distribuida en el espacio interdendrítico. A mayores aumentos, las imágenes de electrones retrodispersados permiten distinguir dos fases en los espacios interdendríticos, fácilmente distinguibles por su distinta tonalidad y por tanto, por su composición química diferente; una fase gris clara (más pesada) y una fase de tonalidad gris oscura, que es la segunda fase mayoritaria de la aleación.

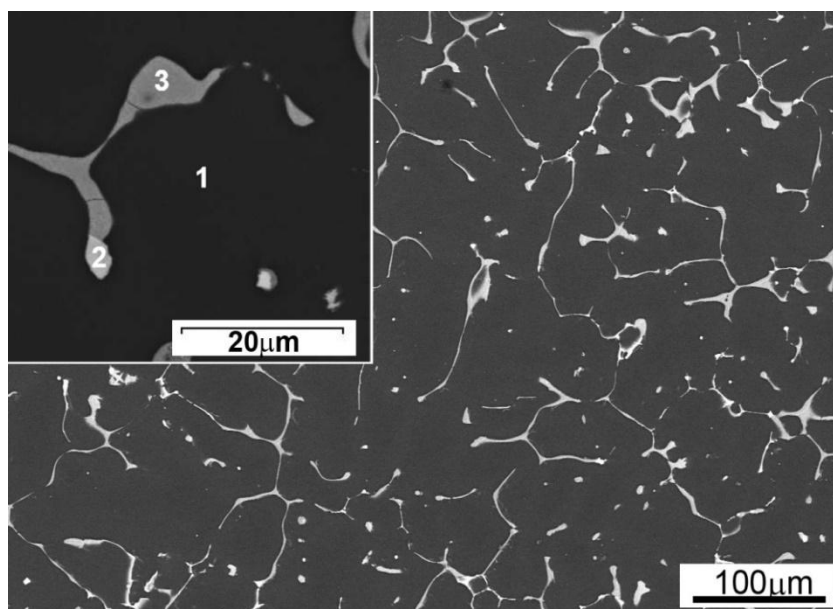


Figura 4.102: Aleación Ca1 colada. Imagen de electrones retrodispersados mostrando la microestructura dendrítica de colada. Las dos fases que constituyen los espacios interdendríticos se identifican en el detalle del recuadro.

Mediante microanálisis semicuantitativos por EDS se determinó la composición de las distintas fases en los puntos marcados en el recuadro de la Figura 4.102. Se tomaron espectros de la matriz (espectro 1), de la fase gris clara (espectro 2) y de la fase gris oscura (espectro 3). Los resultados recogidos en la Tabla 4.31, demuestran que la matriz está compuesta fundamentalmente por magnesio con una pequeña concentración de cinc en solución sólida, un contenido de itrio muy bajo, y nulo de calcio. La fase gris clara se identifica como un compuesto ternario MgZnCa donde se acumula la totalidad del calcio existente en la aleación, mientras que la fase gris más oscura corresponde a un compuesto MgZnY con una relación Zn/Y cercana a 1.5, proporción que coincide con la que posee la Fase W.

Tabla 4.31: Aleación Ca1 colada. Resultados microanalíticos semicuantitativos de los puntos marcados en el recuadro de la Figura 4.102.

Región analizada	Mg (at.%)	Zn (at.%)	Y (at.%)	Ca (at.%)
1 matriz	98.6	1.2	0.2	0.0
2 fase gris clara	41.9	39.3	18.7	0.1
3 fase gris oscura	43.8	42.5	0.8	12.9

El estudio de las transformaciones de fase de esta aleación, se llevó a cabo mediante DSC, a través de experimentos convencionales y ensayos in-situ, de modo análogo al estudio realizado en el resto de aleaciones. Las transformaciones que aparecen en el ciclo de calentamiento en el intervalo de 350-650 °C, obtenida en el experimento convencional, se distinguen en la curva DSC de la Figura 4.103. Se detectan tres reacciones endotérmicas que corresponden a la fusión de las fases identificadas. La primera, cuyo pico se encuentra a 395 °C, se asocia a la fusión de la fase rica en calcio, temperatura que coincide plenamente con la temperatura de fusión de la fase $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$ en aleaciones del sistema Mg-Zn-Ca y Mg-Zn-Ca-Ce [24,25]. La fase $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$ permanece estable hasta 384 °C y a temperaturas más elevadas los picos correspondientes a dicha fase desaparecen (ver Figura 4.104). El segundo pico detectado en la curva DSC a 468 °C, es más

ancho y menos pronunciado y se atribuye a la fusión de la Fase W, fase minoritaria en la aleación Ca1, que explica la menor señal detectada en la curva de calentamiento (Figura 4.103). Esta fase permanece estable hasta 470 °C, según indican los espectros de difracción de rayos X obtenidos mediante radiación sincrotrón mostrados en la Figura 4.104, temperatura próxima a la determinada para la fusión de dicha fase en aleaciones Mg-Zn-Y-Zr [4,6]. Por último, el tercer pico, más energético, es causado por la fusión de las dendritas de magnesio.

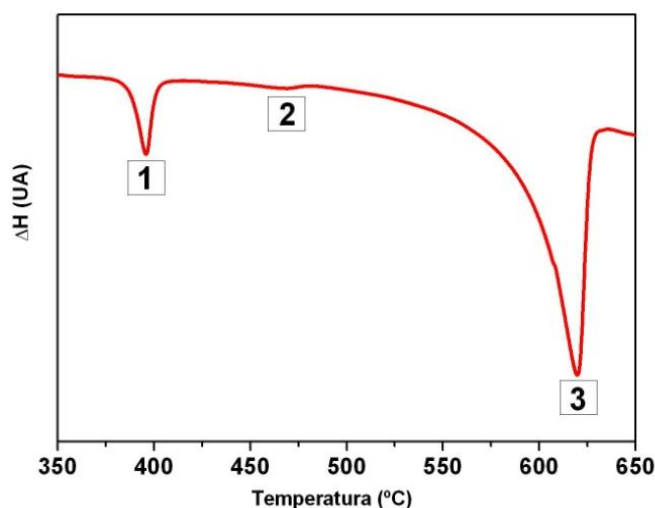


Figura 4.103: Aleación Ca1 colada. Curva DSC de calentamiento a 15 °C/min.

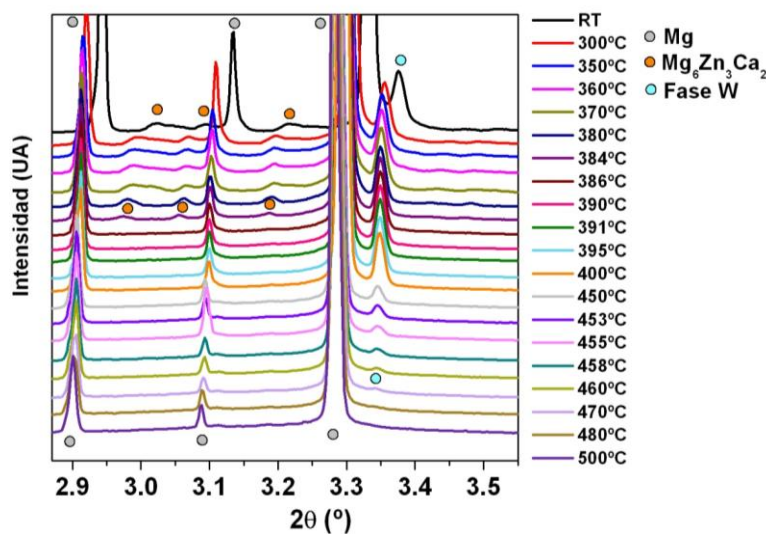


Figura 4.104: Aleación Ca1 colada. Espectros de difracción de rayos X obtenidos mediante radiación sincrotrón durante un ciclo de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 500 °C a una velocidad de 20 °C/min.

4.4.1.2. Caracterización mecánica

Dureza

Los resultados de los ensayos de dureza realizados en esta aleación se presentan en la Tabla 4.32.

Los valores medios de dureza de la aleación y de la matriz son similares a los obtenidos en la aleación ternaria, sin embargo destaca la elevada dureza de las segundas fases, un 65 % más duras que en el caso de la aleación ternaria (170 HV).

Tabla 4.32: Aleación Ca1 colada. Dureza y microdureza Vickers de la matriz y del espacio interdendrítico.

Aleación Ca1 colada	HV
Dureza (10 Kg)	59.5± 3.5
Matriz (10 g)	72.4 ± 4.3
Segundas fases (10 g)	281.5± 5.9

4.4.2 Aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C

4.4.2.1. Caracterización microestructural

Tras el proceso de extrusión se comprueba que no existen cambios en la naturaleza de las fases presentes. En el espectro de DRX (Figura 4.105) se identifican claramente la matriz de magnesio, cuyos picos son los más intensos, del resto de las fases cuyos picos son menos intensos, se atribuyen a la Fase W y al compuesto ternario MgZnCa de estequiometría $Mg_6Zn_3Ca_2$.

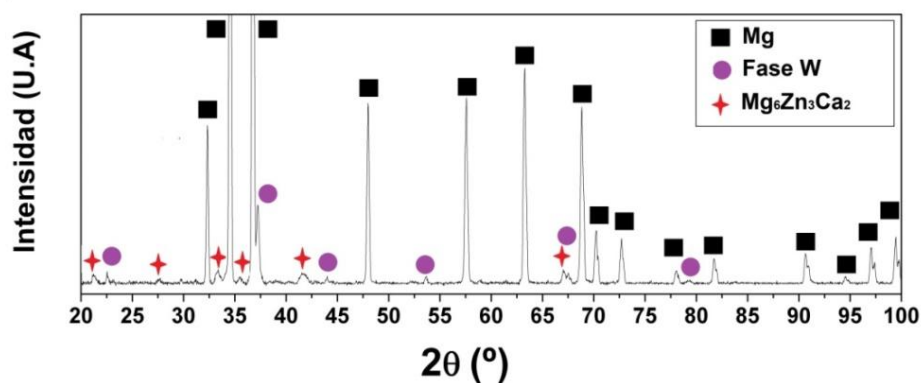


Figura 4.105: Aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C. Espectro de DRX.

La micrografía de la Figura 4.106 ejemplifica la microestructura de las barras extruidas en la dirección de extrusión en la que las segundas fases aparecen distribuidas en bandas alineadas a lo largo de la dirección de extrusión. A mayores aumentos, en la imagen de electrones retrodispersados las fases se distinguen por su diferente tonalidad. Los resultados microanalíticos obtenidos mediante EDS y recogidos en la Tabla 4.33 evidencian que la matriz (punto 1 del recuadro de la Figura 4.106) está compuesta por magnesio con un cierto contenido de cinc en solución sólida. La fase de tonalidad gris oscura (espectro 2) se trata de un compuesto enriquecido en cinc y calcio, que de acuerdo con el espectro de DRX corresponde a la fase $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$. Por último, en la fase gris clara, con una morfología rectangular (espectro 3), se concentra la totalidad del itrio presente en la aleación. Dado que su relación Zn/Y es cercana a 1.5, esta fase se ha identificado como la Fase W.

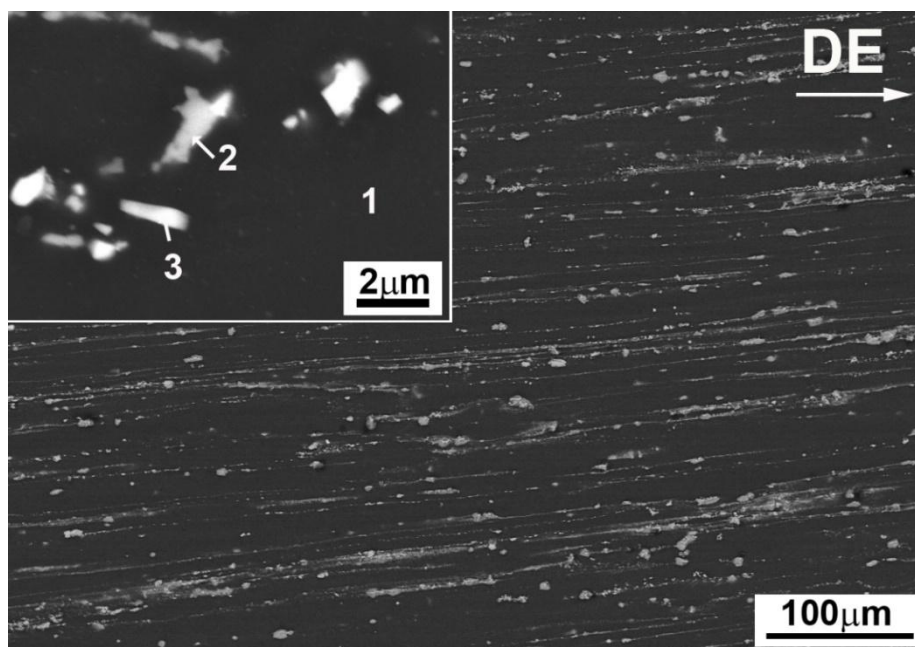


Figura 4.106: Aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C. Imagen de electrones retrodispersados. El recuadro muestra un detalle de las diferentes fases analizadas.

Tabla 4.33: Aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C .Resultados microanalíticos semicuantitativos de los puntos marcados en la Figura 4.106.

Región analizada	Mg (at.%)	Zn (at.%)	Y (at.%)	Ca (at.%)
1 matriz	99.2	0.7	0.1	0.0
2 fase gris oscura	81.4	12.8	0.4	5.4
3 fase gris clara	82.0	11.5	6.4	0.1

Con el fin de realizar una caracterización detallada de las segundas fases y determinar la morfología y distribución, principalmente de las partículas nanométricas, se efectuó el estudio mediante MET.

Mediante TEM se observan partículas de tamaño comprendido entre 500 nm y 1 μm alineadas en frontera de grano (Figura 4.107a). Los resultados de los microanálisis indican que son partículas de la fase ternaria $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$. Esta fase posee una estructura hexagonal con grupo espacial P63/mmc (194) y prototipo $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Si}_4$, y ya fue estudiada por Zhang y sus colaboradores, los cuales determinaron la existencia de una dependencia lineal entre los parámetros de red y el contenido de magnesio, de tal manera que un aumento en la concentración de magnesio causa un aumento de los parámetros de red [26]. De acuerdo con los resultados obtenidos mediante microanálisis por EDS, los parámetros de red de las partículas analizadas son: $a = 0.9958 \text{ nm}$ y $c = 1.0395 \text{ nm}$. Los diagramas de difracción de electrones obtenidos en varios ejes de zona, ratifican la previa identificación de esta fase como $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$ (Figura 4.107a). Asimismo, en la imagen de campo claro 4.107b, aparecen partículas con una morfología rectangular, en las que el calcio está ausente de su composición y cuya relación Zn/Y se aproxima a la de la Fase W. El diagrama de difracción de electrones correspondiente al eje de zona $[\bar{1}11]$ de una de las partículas analizadas ha confirmado que estas partículas son de Fase W.

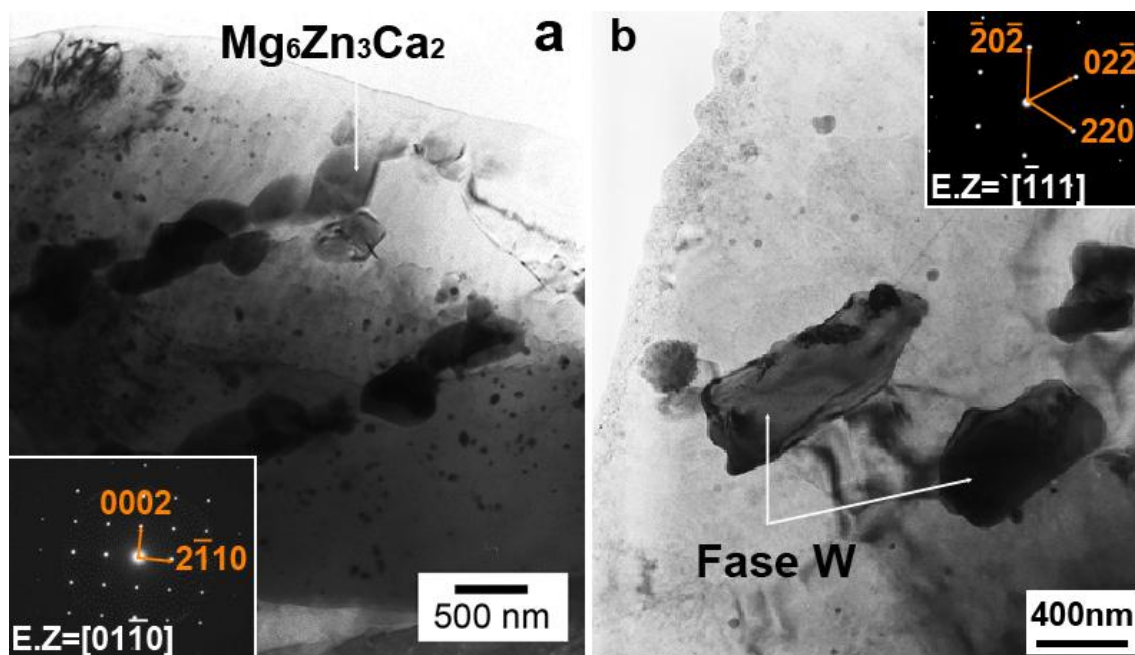


Figura 4.107: Aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C. Imágenes de campo claro mostrando (a) partículas de Fase $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$ y su correspondiente diagrama de difracción de electrones en el eje de zona $[01\bar{1}0]$, (b) partículas de Fase W y su correspondiente diagrama de difracción de electrones en el eje de zona $[\bar{1}11]$.

Por último, los microanálisis realizados en las pequeñas partículas esféricas que aparecen en el interior de los granos de magnesio son ricas en cinc e itrio y no contienen calcio. Dado que su relación Zn/Y es próxima a 6, cabe suponer que se tratan de precipitados de la Fase I. La baja fracción en volumen de estas partículas, alrededor del 0.3 %, explica que no se hayan detectado mediante DRX.

La distribución de tamaño de las partículas de segunda fase gruesas y finas se muestra en los correspondientes histogramas de la Figura 4.108. El tamaño medio de las partículas gruesas es 1.2 μm , mayor que en el caso de la aleación ternaria y similar al medido en el resto de aleaciones. Por otra parte, el tamaño medio de los precipitados finos en el interior de los granos de magnesio es 30 nm, superior a los valores medidos en el resto de aleaciones coladas y extruidas a 300 °C.

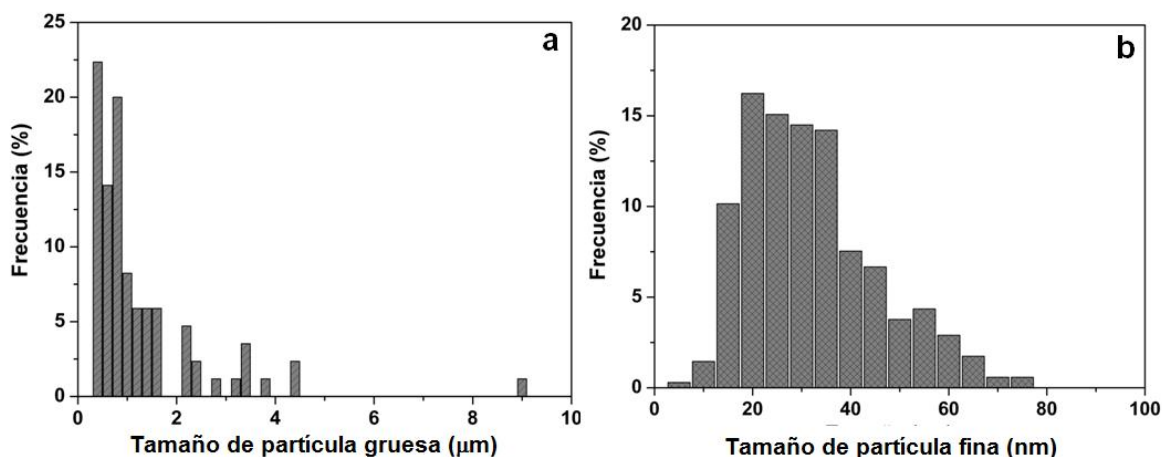


Figura 4.108: Aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C. (a) Distribución de tamaño de las partículas de segunda fase gruesas, (b) distribución de tamaño de los precipitados finos.

Las micrografías de la sección longitudinal de la muestra atacada químicamente muestran una estructura de grano equiaxial prácticamente homogénea (Figura 4.109a), donde las áreas sin recrystalizar, apenas discernibles en la imagen, constituyen tan solo una fracción en volumen del 1.8 %. El histograma correspondiente a la distribución de tamaño de grano recrystalizado se muestra en la Figura 4.109b, con un valor medio de 4.4 μm.

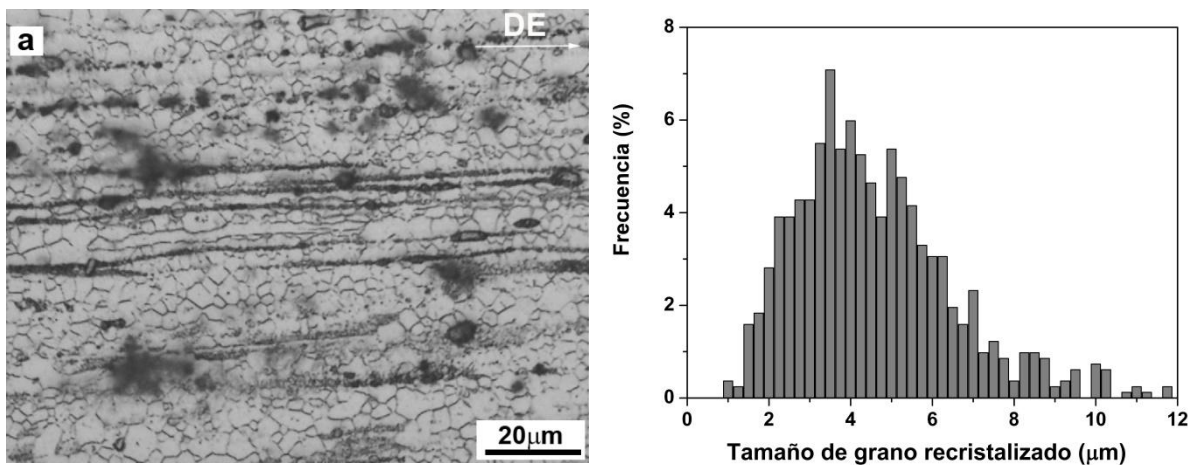


Figura 4.109: Aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C. (a) micrografía óptica de la sección longitudinal atacada, (b) distribución del tamaño grano recrystalizado.

La textura de la aleación extruida se determinó mediante DRX y EBSD. Las figuras de polos de la Figura 4.110 indican una orientación preferente de ciertos granos con sus planos basales paralelos a la dirección de extrusión que proporcionan una intensidad máxima de la textura en torno a 3. Por tanto, la textura basal de la aleación es muy suave. Tal atenuación de la textura basal, comparada con la marcada textura basal de la aleación ternaria, se atribuye a la menor fracción en volumen de áreas sin recrystalizar (UnDRX), 1.7 % frente al 6.4 % de la aleación 6-1.

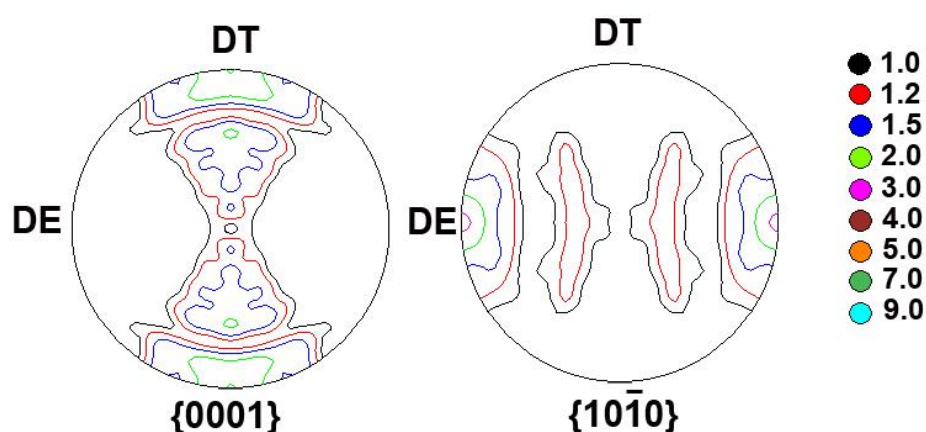


Figura 4.110: Aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C. Figuras de polos calculadas correspondientes a los planos $\{0001\}$ y $\{10\bar{1}0\}$ obtenidos mediante DRX.

El OIM de la Figura 4.111, muestra una estructura de grano homogénea, con prácticamente todos sus granos recrystalizados, equiaxiales y orientados al azar, como indica la gran variedad cromática, con la excepción de una pequeña área alargada en verde que corresponde a una zona sin recrystalizar orientada con los planos basales paralelos al eje de extrusión. Las figuras de polos correspondientes revelan una textura basal débil de intensidad máxima alrededor de 6. Dicho valor, además incluye la contribución debida al área sin recrystalizar que aparece en el mapa, por lo que la textura basal de las regiones recrystalizadas de grano equiáxico debe ser aún menor.

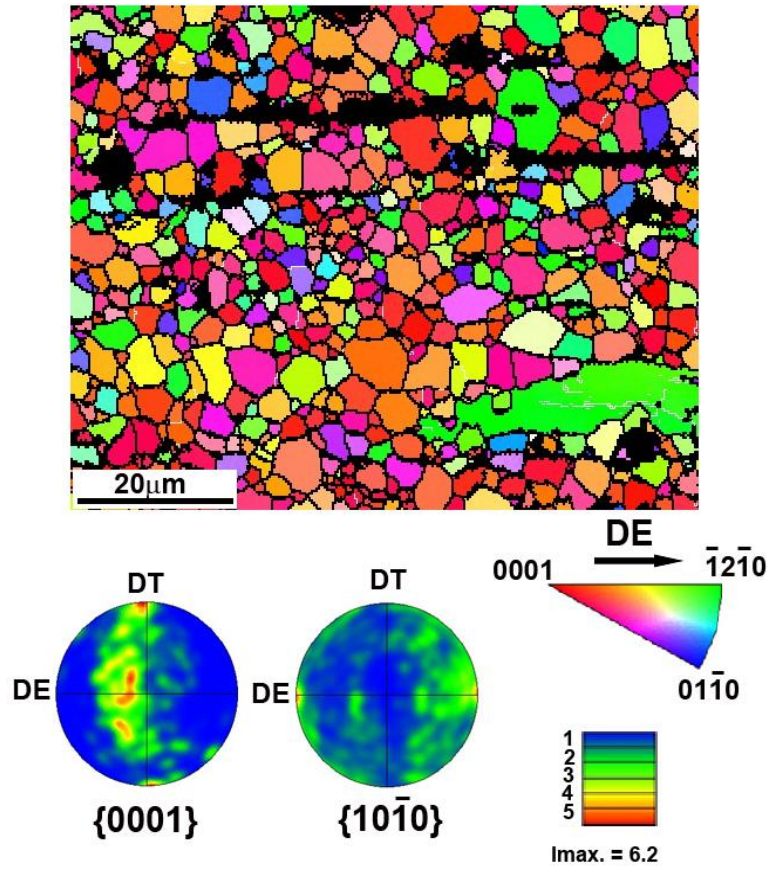


Figura 4.111: Aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C. OIM y FIP junto con las figuras de polos correspondientes a los planos $\{0001\}$ y $\{10\bar{1}0\}$.

En la Tabla 4.34 se recogen los principales parámetros microestructurales medidos.

Tabla 4.34: Aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C. Parámetros microestructurales: naturaleza de las fases (Fases), fracción en volumen de segundas fases (V_{Vfase}), tamaño de partículas de segunda fase (d_{fase}), fracción en volumen de precipitados (V_{Vpp}), tamaño de precipitados (d_{pp}), fracción en volumen de áreas sin recrystalizar (V_{VUnDRX}), fracción en volumen de área recrystalizada (V_{Vrec}), tamaño de grano recrystalizado (TG), distribución de tamaño de grano (DTG) e intensidad de la textura (I).

	Ca1 colada extruida a 300 °C
Fases	$Mg_6Zn_3Ca_2 + Mg_3Zn_3Y_2$
V_{Vfase} (%)	8.3 ± 1.2
$d_{fase}(\mu m)$	1.2 ± 0.3
V_{Vpp} (%)	0.3 ± 0.1
$d_{pp}(nm)$	30 ± 2
$V_{VUnDRX}(\%)$	1.8 ± 0.6
$V_{Vrec}(\%)$	resto (89.6)
TG (μm)	4.4 ± 0.1
DTG	equiaxial
I	3

4.4.2.2. Caracterización mecánica

Dureza

La dureza de la aleación tras la extrusión a 300 °C (Tabla 4.35) aumenta un 27 % con respecto al valor en el estado de colada (59.5 HV). Como se ha mencionado, el afino de la microestructura producido tras la extrusión provoca el aumento de la dureza.

Tabla 4.35: Aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C. Dureza Vickers.

Aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C	
	HV
Dureza (10 Kg)	75.7 ± 1.1

Comportamiento en tracción

Influencia de la temperatura de ensayo:

Para analizar el efecto de la temperatura en el comportamiento en tracción de este material se realizaron ensayos a una velocidad de deformación inicial constante de 10^{-4} s^{-1} en el intervalo T_{amb} -350 °C. Las curvas tensión real-deformación real se presentan en la Figura 4.112. Asimismo, los valores del límite elástico ($\sigma_{0.2}$), resistencia máxima (R_{max}) y alargamiento a rotura (e) se recogen en la Tabla 4.36. Para estudiar su evolución con la temperatura, en la Figura 4.113 se han representado estos parámetros frente a la temperatura. Se distinguen, como en el resto de aleaciones, dos intervalos donde el comportamiento mecánico varía. En el primero, entre T_{amb} y 200 °C, el material presenta un cierto grado de endurecimiento que disminuye gradualmente conforme aumenta la temperatura de ensayo que va acompañado de un descenso paulatino del límite elástico y de la resistencia máxima con el aumento de temperatura. En el segundo intervalo

(200-350 °C) la aleación es capaz de experimentar grandes alargamientos, si bien el límite elástico y la resistencia máxima caen bruscamente a valores muy bajos, incluso inferiores a 20 MPa.

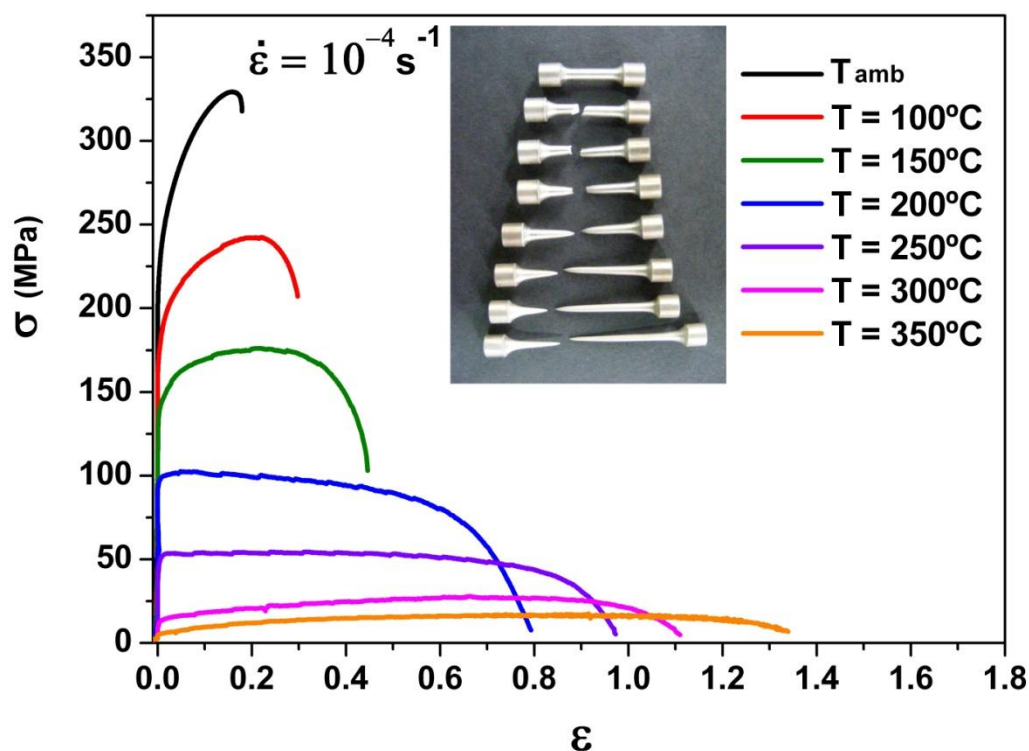


Figura 4.112: Aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C. Curvas tensión real-deformación real a diferentes temperaturas a 10^{-4} s^{-1} y comparativa de las probetas deformadas.

Tabla 4.36: Aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C. Valores del límite elástico, resistencia máxima y alargamiento a rotura entre Temperatura ambiente y 350 °C.

Temperatura (°C)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	R_{\max} (MPa)	Alargamiento (%)
T_{amb}	215	329	25
100	170	242	38
150	134	176	60
200	96	102	121
250	44	54	165
300	11	28	206
350	5	17	282

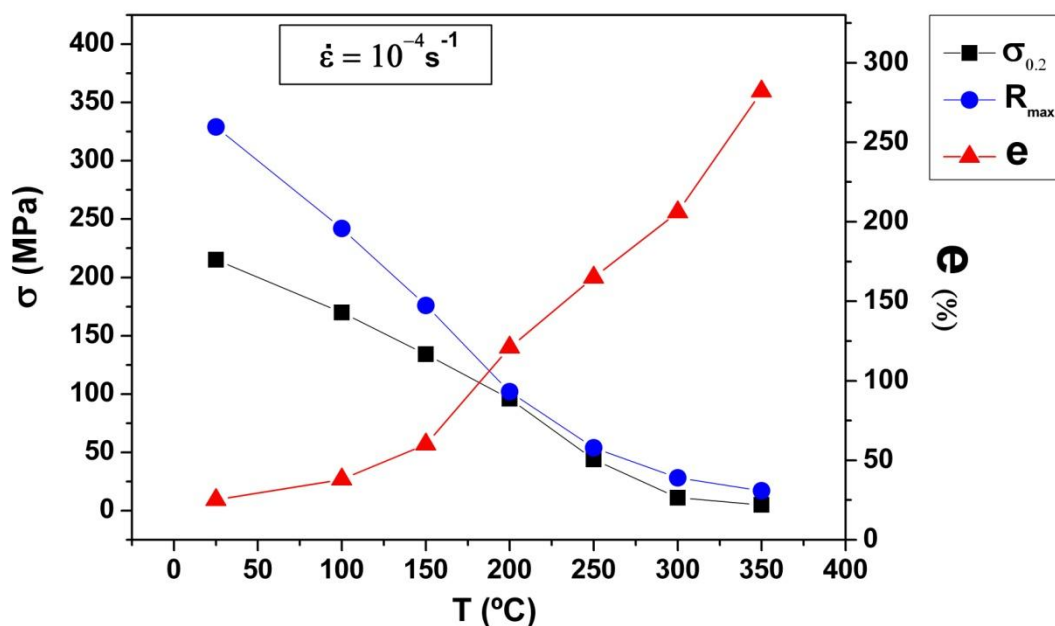


Figura 4.113: Aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C. Evolución con la temperatura del límite elástico ($\sigma_{0.2}$), resistencia máxima (R_{\max}) y alargamiento a rotura (e) en muestras ensayadas a 10^{-4} s^{-1} .

Estudio de los mecanismos de deformación a temperaturas intermedias y altas:

Con el fin de establecer los mecanismos de deformación para la aleación con calcio, se estudió la dependencia de la tensión con la velocidad de deformación en el intervalo de temperaturas 200-350 °C. Para ello, se realizaron ensayos de tracción a rotura a diferentes velocidades de deformación y ensayos de saltos de velocidad. En la Figura 4.114 se comparan las curvas tensión real-deformación real para la aleación extruida a 300 °C en el rango de temperaturas mencionado y en el intervalo de velocidades entre 10^{-2} y 10^{-4} s^{-1} . Se comprueba que un aumento en la velocidad de deformación conduce a una disminución del límite elástico y de la resistencia máxima. Destaca además que los valores del límite elástico y resistencia máxima para la aleación ensayada a 200 °C son muy superiores a los alcanzados en la aleación ternaria en todo el intervalo de velocidades.

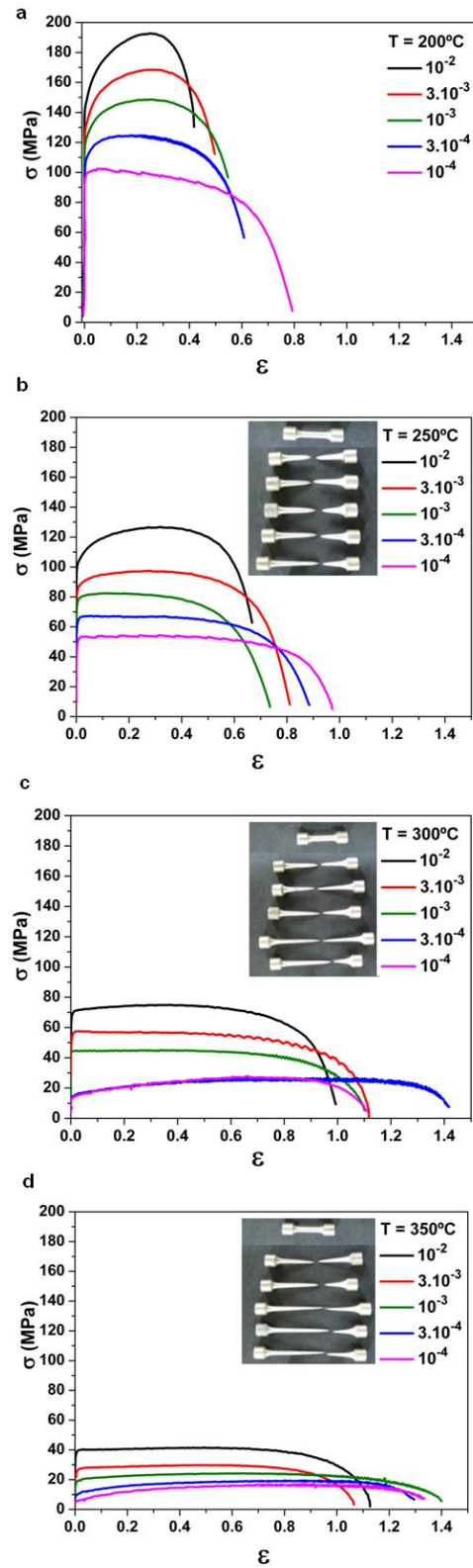


Figura 4.114: Aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C. Curvas de tensión real-deformación real, a diferentes velocidades de deformación, en el intervalo de temperaturas de 200-350 °C.

En la Figura 4.115 se presenta la dependencia de la tensión de fluencia (tensión en el estado estacionario) con la velocidad de deformación. Se representan los valores obtenidos de los ensayos de tracción a rotura (símbolos vacíos) y los obtenidos de los ensayos de saltos de velocidad (símbolos sólidos). A temperaturas elevadas, principalmente en las curvas a 300 y 350 °C, los valores de tensión apenas difieren. La causa, como se comentó anteriormente, es el crecimiento que experimenta el grano en los ensayos a rotura, por estar el material sometido a una temperatura muy alta durante un periodo de tiempo mucho mayor que en el ensayo de saltos.

Para determinar el mecanismo que controla la deformación, se ha calculado el exponente de la tensión n y la energía de activación Q_{ap} . Las pendientes para cada temperatura de ensayo en la Figura 4.115, definen los exponentes de la tensión aparente n , recogidos en la Tabla 4.37. Las energías de activación se han calculado a través de la expresión [4.3]. De acuerdo con los datos obtenidos en los ensayos de saltos, a bajas velocidades de deformación se obtiene un exponente cercano a 2, que indica que el mecanismo controlante de la deformación es el deslizamiento de frontera de grano. La energía de activación calculada es igual a 113,8 KJ/mol, valor intercalado entre el asociado a la difusión del magnesio a través de las fronteras de grano y la difusión a través de la red. A altas velocidades de deformación el exponente de tensión varía entre 4 y 9, y la energía de activación es igual a 130,5 KJ/mol, muy próxima a la energía de autodifusión del magnesio a través de la red (128 KJ/mol).

A pesar de que a 300 °C los valores de tensión para ensayos de tracción a rotura y saltos varían ligeramente, se comprueba que la pendiente se mantiene constante, con un valor $n = 4$ (ver Tabla 4.37). Sin embargo, a 350 °C las pendientes para los dos tipos de ensayos son diferentes y los valores del exponente de tensión calculados por cada tipo de ensayo, saltos o rotura, varían (Tabla

4.37). Así, el en el caso de los ensayos a rotura, el exponente de la tensión es igual a 3 en todo el intervalo de velocidades. Por el contrario, cuando el exponente de la tensión se calcula a partir de los datos de los ensayos de saltos en la velocidad de deformación es 2 a bajas velocidades de deformación y 5 a velocidades superiores a 10^{-3} s^{-1} , que indica un cambio en el mecanismo de deformación.

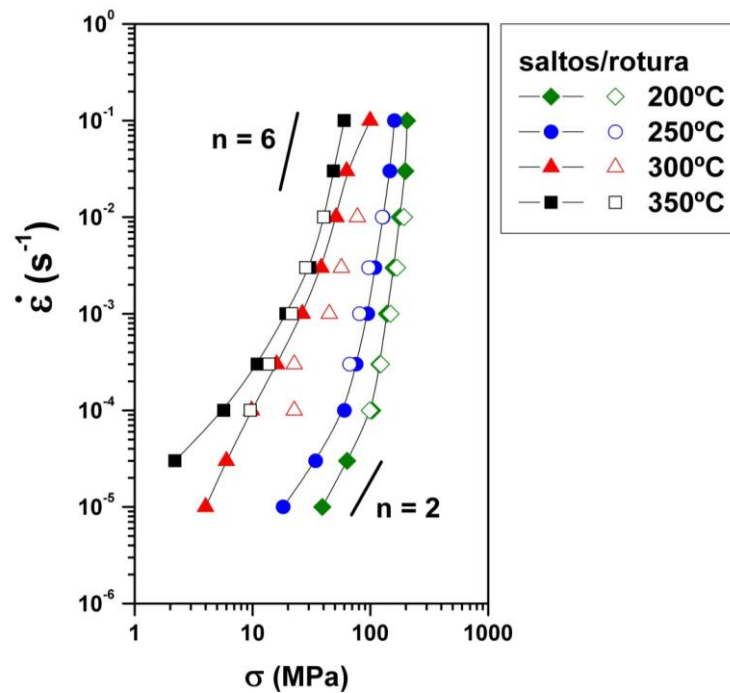


Figura 4.115: Aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C. Curvas velocidad de deformación-tensión de fluencia entre 200 y 350 °C representadas en escala logarítmica.

Tabla 4.37: Aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C. Valores del exponente de tensión n a diferentes temperaturas y velocidades de deformación calculados a partir de ensayos a rotura y de ensayos de cambios en la velocidad de deformación.

Temperatura (°C)	$\dot{\epsilon} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	n (saltos)	$\dot{\epsilon} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	n (rotura)
200	$10^{-2} - 10^{-4}$	9	$10^{-2} - 10^{-4}$	7
	$10^{-4} - 10^{-5}$	2		
250	$10^{-1} - 10^{-4}$	7	$10^{-2} - 10^{-4}$	5.5
	$10^{-4} - 10^{-5}$	2		
300	$10^{-1} - 3 \cdot 10^{-3}$	4	$10^{-2} - 10^{-4}$	4
	$3 \cdot 10^{-4} - 10^{-5}$	2		
350	$10^{-1} - 10^{-3}$	5	$10^{-2} - 10^{-4}$	3
	$10^{-3} - 10^{-5}$	2		

Análisis fractográfico de las muestras ensayadas:

La Figura 4.116 muestra la superficie de fractura de la aleación con calcio ensayada a temperatura ambiente a 10^{-4} s^{-1} . En la primera imagen (4.116a) se aprecia una cierta estricción en la probeta y la existencia en la fractura de crestas y valles que evidencian el carácter dúctil de la misma. A mayores aumentos (4.116b, c, d y e) se distinguen cavidades en torno a las partículas de segunda fase. Del mismo modo que en la aleación con adiciones de cerio, las partículas de mayor tamaño aparecen fracturadas, lo cual demuestra la transferencia de la carga desde la matriz a la partícula. Es precisamente la coalescencia de las cavidades generadas alrededor de estas partículas la que provoca la fractura de la probeta.

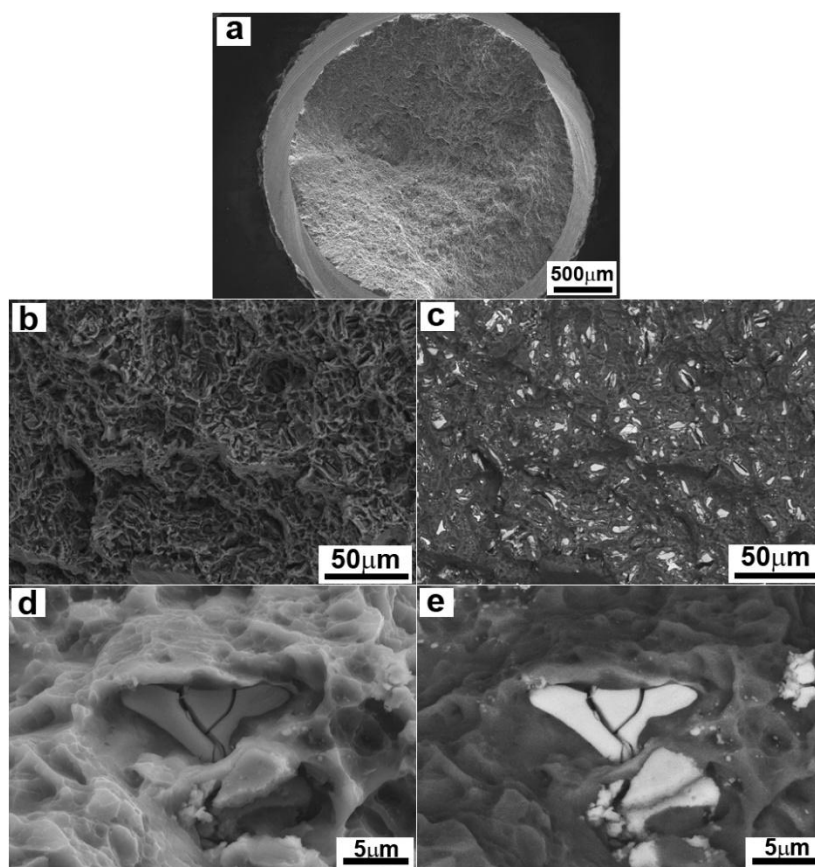


Figura 4.116: Aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C, ensayada a temperatura ambiente a 10^{-4} s^{-1} . Superficie de fractura a diferentes aumentos: (a) (b) y (d) Imagen de electrones secundarios (c) y (e) Imagen de electrones retrodispersados.

Influencia de la temperatura de ensayo en la deformación:

En la Figura 4.117 se muestra la sección longitudinal en la zona de cabeza, próxima a fractura y en fractura, de las probetas ensayadas a una velocidad de 10^{-4} s^{-1} a temperatura ambiente, 200, 300 y 350 °C.

La evolución de la microestructura con la deformación es similar a la estudiada en la aleación con adiciones de cerio mischmetal. A temperatura ambiente las partículas se mantienen alineadas en la dirección de extrusión y las segundas fases más gruesas, aparecen fragmentadas con grietas perpendiculares a la dirección de carga, tanto en la zona de fractura como en las zonas aledañas (Figuras 4.117b y c).

A mayor temperatura (200-350 °C) las partículas en la zona de fractura pierden su disposición lineal en bandas, característica de la estructura de extrusión, distribuyéndose homogéneamente en todas direcciones y se generan cavidades. A 200 °C las partículas no aparecen fragmentadas, sin embargo, conforme aumenta la temperatura (para 300-350 °C), las partículas más gruesas se agrietan y se disgregan en otras más pequeñas, resultando en un apreciable refinamiento de las segundas fases.

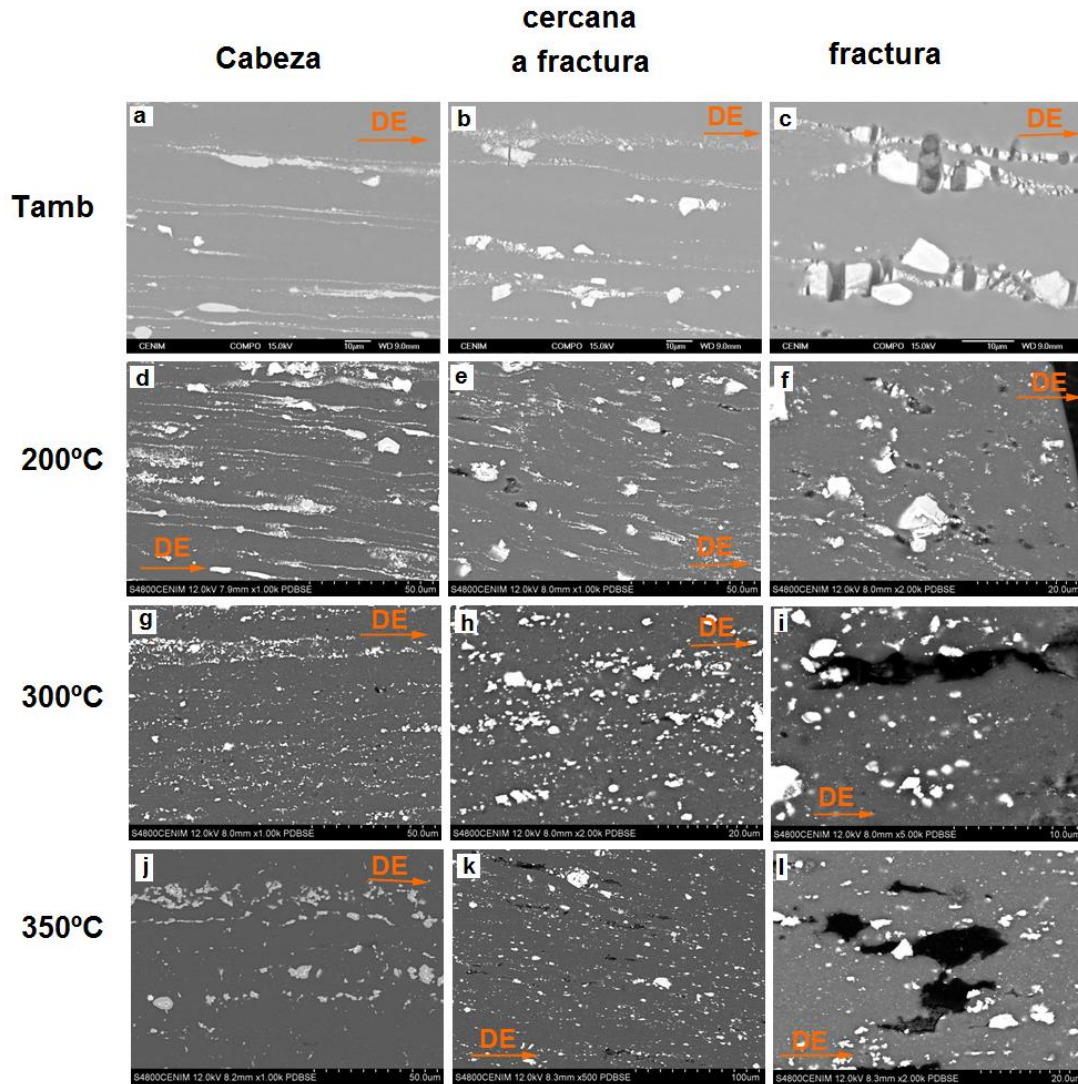


Figura 4.117: Aleación Ca1 colada extruida a 300 °C ensayada a 10^{-4} s^{-1} . Sección longitudinal de las probetas en la zona de cabeza (a, d, g y j), zona cercana a fractura (b, e, h y k) y zona de fractura (c, f, i y l) a varias temperaturas de ensayo.

La evolución microestructural durante la deformación se ha estudiado mediante mapas EBSD y sus correspondientes figuras de polos. A continuación se presentan los mapas obtenidos en el caso de la aleación ensayada a 10^{-4} s^{-1} en el intervalo de temperaturas T_{amb} -350 °C.

A temperatura ambiente la microestructura de la zona de cabeza coincide con la microestructura de extrusión, es decir una estructura de grano equiaxial y homogéneo y textura basal muy suave

(Figura 4.118a). No obstante, las figuras de polos correspondientes a la zona de fractura presentan una componente basal de mayor intensidad que la detectada en la zona de cabeza y de ensayo (Figura 4.118c). Esto es consecuencia de la menor área analizada y por tanto, menor estadística de granos, que hace que los granos verdes más grandes, situados con sus planos basales paralelos a la dirección de tracción, tengan mayor peso en la contribución a la textura de la zona de fractura. Igualmente, se observan granos alargados en la dirección de tracción, indicativos de deformación por movimiento de dislocaciones, como cabe esperar en la deformación a temperatura ambiente (Figura 4.118c).

A 200 °C los granos equiaxiales en la zona de ensayo presentan una elevada densidad de fronteras de bajo ángulo y en la zona de fractura se observa un refinamiento de grano (Figuras 4.119b y c). Conforme aumenta la temperatura (300-350 °C), se produce un fenómeno de crecimiento de grano, en la zona de cabeza y ensayo, en consonancia con los resultados obtenidos de los ensayos de tracción (consultar Figura 4.115). En el caso del material ensayado a 350 °C se produce un marcado refinamiento del grano en la zona de fractura, con granos equiaxiales de tamaños próximos a la micra que contribuyen a suavizar la textura basal (Figura 4.121c).

El refinamiento de grano que tiene lugar por deformación en la zona de fractura en el intervalo 200-350 °C, junto con los grandes alargamientos obtenidos a bajas velocidades de deformación y el exponente de tensión $n = 2$, confirman que el material deforma superplásticamente mediante el mecanismo de DFG.

Velocidad = 10^{-4} s^{-1} y $T.ambiente$:

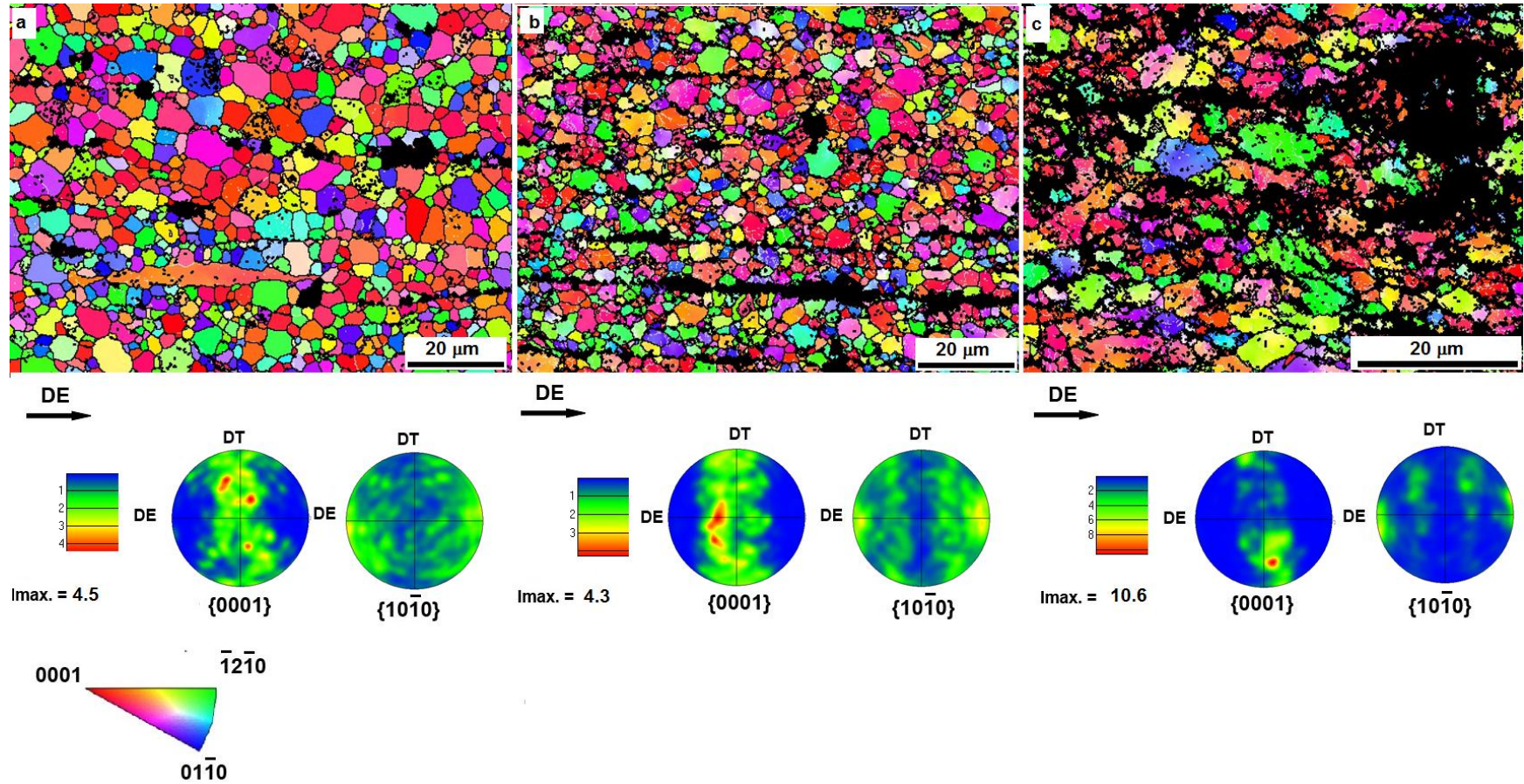


Figura 4.118: OIM y figuras de polos correspondientes obtenidos en la aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a $T. ambiente$ en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

Velocidad = 10^{-4} s^{-1} y $T = 200 \text{ °C}$:

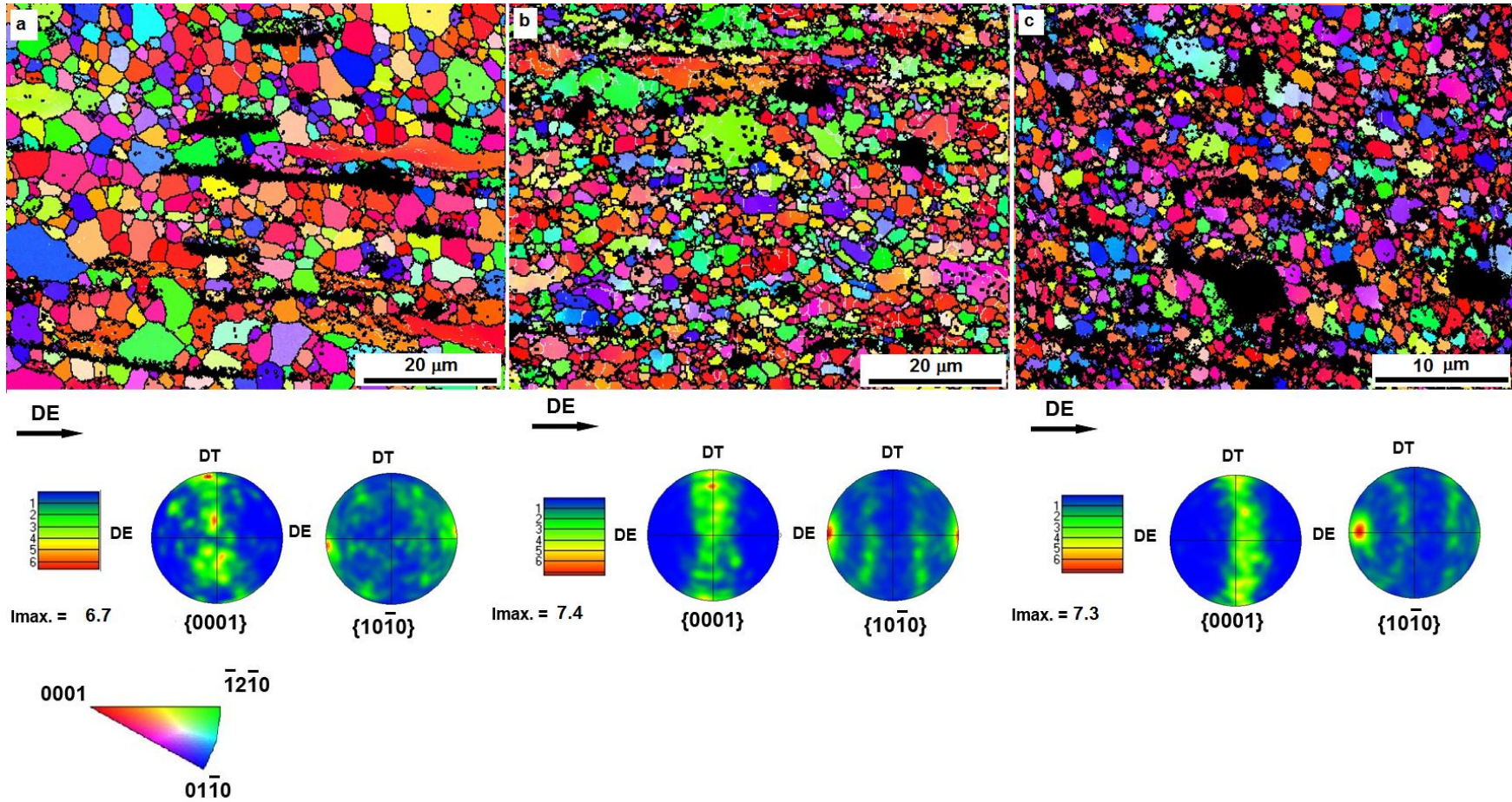


Figura 4.119: OIM y figuras de polos correspondientes obtenidos en la aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a 200 °C en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

Velocidad = 10^{-4} s^{-1} y $T = 300 \text{ °C}$:

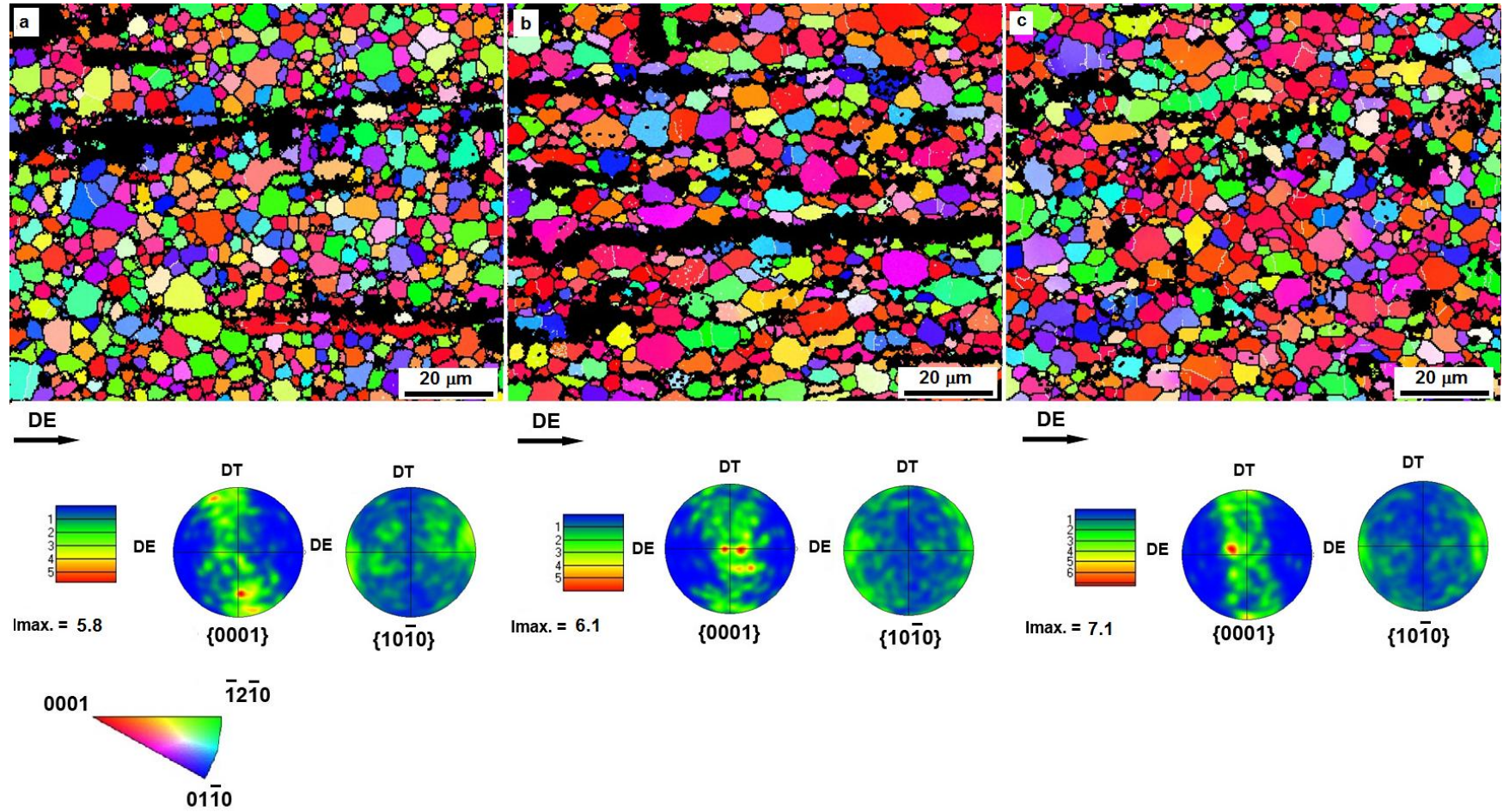


Figura 4.120: OIM y figuras de polos correspondientes obtenidos en la aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a 300 °C en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

Velocidad = 10^{-4} s^{-1} y $T = 350 \text{ °C}$:

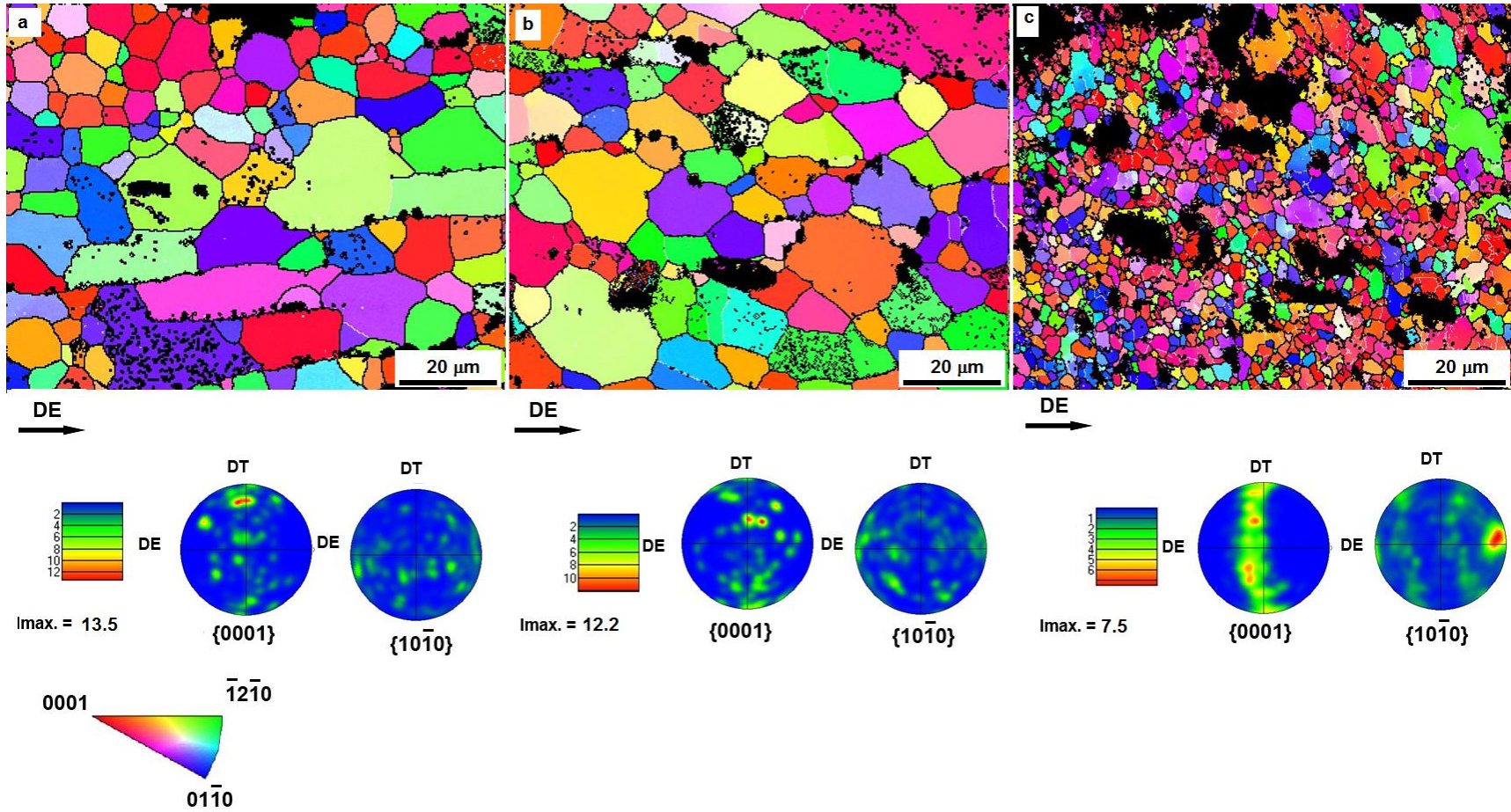


Figura 4.121: OIM y figuras de polos correspondientes obtenidos en la aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C, ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a 350 °C en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Tsai, A.P., Niikura, A., Inoue, A., Masumoto, T., Stoichiometric Icosahedral Phase in the Zn-Mg-Y System, *Journal of Materials Research* 12 (1997) 1468-1474.
- [2] D.H. Bae, M.H. Lee, K.T. Kim, W.T. Kim, D.H. Kim, Application of quasicrystalline particles as a strengthening phase in Mg-Zn-Y alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 342 (2002) 445–450.
- [3] I.J. Kim , D.H. Bae , D.H. Kim, Precipitates in a Mg_Zn_Y alloy reinforced by an icosahedral quasicrystalline phase, *Materials Science and Engineering A359* (2003) 313-318.
- [4] X. Zeng et al., Precipitation behavior and mechanical properties of a Mg-Zn-Y-Zr alloy processed by thermo-mechanical treatment, *Journal of Alloys and Compounds* 395 (2005) 213–219.
- [5] D.H. Bae, Y. Kim, I.J. Kim, Thermally stable quasicrystalline phase in a superplastic Mg-Zn-Y-Zr alloy, *Materials Letters* 60 (2006) 2190–2193.
- [6] Y. Zhang, X. Zeng, L. Liu, C. Lu, H. Zhou, Q. Li, et al., Effects of yttrium on microstructure and mechanical properties of hot-extruded Mg-Zn-Y-Zr alloys, *Materials Science and Engineering A* 373 (2004) 320–327.
- [7] X.WANG, W.DU, Z.WANG,K. LIU , S.LI, Stable icosahedral phase in Mg₄₄Zn₄₄Gd₁₂ alloy, *Journal of Rare Earths*, Vol. 30 (2012), P. 503.
- [8] H Li, W. Du, S. Li, Z. Wang, Effect of Zn/Er weight ratio on phase formation and mechanical properties of as-cast Mg-Zn-Er alloys, *Materials and Design* 35 (2012) 259–265.
- [9] S.A. Farzadfar, M. Sanjari, I.-H. Jung, E. Essadiqi, S. Yue, Experimental and calculated phases in two as-cast and annealed Mg-Zn-Y alloys, *Materials Characterization* 63 (2012) 9-16.

- [10] T.J. Chen, W. Wang, D.H. Zhang, Y. Ma, Y. Hao, Development of a new magnesium alloy ZW21, *Materials and Design* 44 (2013) 555–565.
- [11] H.J. Frost, M.F. Ashby *Deformation-Mechanism Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics* Pergamon, Oxford (1982) pp. 44
- [12] *Smithells Metals Reference Book*, Ed. E.A. Brandes and G.B. Brook, 1992.
- [13] G. Yuan, Y. Liu , C. Lu, W. Ding, Effect of quasicrystal and Laves phases on strength and ductility of as-extruded and heat treated Mg–Zn–Gd-based alloys, *Materials Science and Engineering A* 472 (2008) 75–82.
- [14] Hua Huang et al., Formation mechanism of quasicrystals at the nanoscale during hot compression of Mg alloys, *Scripta Materialia* 78–79 (2014) 61–64.
- [15] Hua Huang et al., Secondary phases in quasicrystal-reinforced Mg–3.5Zn–0.6Gd Mg alloy, *Materials Characterization* 108 (2015) 132–136.
- [16] E.M. Padezhnova, E.V. Mel’nik, R.A. Miliyevskiy, T.V. Dobatkina, V.V. Kinzhbalo, Investigation of the Mg–Zn–Y system , *Russian Metallurgy*, 4(1982)185–188.
- [17] L. Y. WEI, G. L. DUNLOP, H. WESTENG, Solidification behaviour and phase constituents of cast Mg–Zn–misch metal alloys, *Journal of Materials Science* 32 (1997) 3335–3340.
- [18] Q.Li, Q.Wang, Y. Wang, X. Zeng, W.Ding, Effect of Nd and Y addition on microstructure and mechanical properties of as-cast Mg–Zn–Zr alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 427 (2007) 115–123.
- [19] T. Zhou, H. Xia, Z. H. Chen, Effect of Ce on microstructures and mechanical properties of rapidly solidified Mg–Zn alloy, *Materials Science and Technology* 27 ,7(2011) 1198–1205.
- [20] J.Yang. et al., Microstructure and mechanical properties of Mg–4.5Zn–xNd (x = 0, 1 and 2, wt.%) alloys, *Materials Science and Engineering A* 479 (2008) 339–344.

- [21] M.Huang et al., Partial phase relationships of Mg-Zn-Ce system at 350 °C, Transactions of Nonferrous Metal Society of China 19(2009) 681-685.
- [22] M. Huang et al., Intermetallics and phase relations of Mg₂Zn₃Ce alloys at 400 °C, Transactions of Nonferrous Metal Society of China 22(2012) 539_545.
- [23] L. Y. Wei, Crystal symmetry of the pseudo-ternary T-phases in Mg Zn-rare earth alloys, Journal of Materials Science letters 15 (1996) 4-7.
- [24] M. Hradilová, D.Vojtěch, J. Kubásek , J. Čapek, Martin Vlach, Structural and mechanical characteristics of Mg–4Zn and Mg–4Zn–0.4Ca alloys after different thermal and mechanical processing routes, Materials Science and Engineering A586(2013)284–291.
- [25] Y.Z.Du , M.Y.Zheng, X.G.Qiao , K.Wu, X.D.Liu, G.J.Wang, X.Y.Lv , Microstructure and mechanical properties of Mg–Zn–Ca–Ce alloy processed by semi-continuous casting , Materials Science and Engineering A582(2013)134–139.
- [26] Y.Zhang, D. Kevorkov, J. Li, E.Essadiqi, M.Medraj, Determination of the solubility range and crystal structure of the Mg-rich ternary compound in the Ca-Mg-Zn system, Intermetallics 18 (2010) 2404-2411.

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN

5. DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en la presente investigación demuestran que la adición de una pequeña cantidad (aproximadamente 0.5 % en atómico) de manganeso, calcio o cerio mischmetal a la aleación ternaria Mg-Zn-Y induce cambios significativos en la microestructura de la aleación colada. Ello influye notablemente en las características microestructurales de las aleaciones extruidas y por tanto en sus propiedades mecánicas.

5.1 EFECTOS MICROESTRUCTURALES

Los principales cambios en la microestructura respecto a la aleación ternaria, se resumen en los siguientes puntos:

- 1) La estabilidad de la Fase I no se modifica por la adición de manganeso. Este elemento promueve una dispersión muy fina de partículas nanométricas de Mn en el interior de los granos de magnesio. Tras la extrusión a 300 °C, se produce un gran afino de grano y la fracción en volumen y tamaño de las áreas sin recrystalizar, (denominadas áreas UnDRX) son mayores que en la aleación ternaria, aunque apenas cambia la textura de extrusión. El aumento de la temperatura de extrusión a 400 °C promueve la transformación de parte de la Fase I a Fase W, coexistiendo ambas fases junto a la matriz de magnesio. La fracción en volumen de áreas sin recrystalizar disminuye y se produce un crecimiento del grano recrystalizado que supera al tamaño de grano del material extruido a 300 °C.
- 2) La adición de cerio mischmetal inhibe la formación de la Fase I, en cuyo lugar aparecen las fases T y W, siendo la fracción en volumen de ambas fases muy superior a la de la Fase I de la aleación ternaria. La extrusión a 300 °C conduce a un gran afino de grano en las áreas recrystalizadas, mientras que la fracción en volumen de áreas UnDRX disminuye ligeramente respecto a la existente en la aleación ternaria. Un aumento de

la temperatura de extrusión hasta 400 °C facilita la completa recristalización de la matriz de magnesio, con un tamaño de grano recristalizado superior al del material extruido a 300 °C y con una textura basal menos acusada.

- 3) La adición de calcio modifica la estructura de colada, dando lugar a la formación de las Fases $Mg_6Zn_3Ca_2$ y W en lugar de la Fase I. Tras la extrusión a 300 °C, la aleación presenta una estructura completamente recristalizada, si bien aisladamente pueden aparecer algunas regiones UnDRX que constituyen una fracción en volumen residual; es por ello que este elemento tiene un marcado efecto en la textura, debilitando la textura basal característica del proceso de extrusión. El tamaño de grano es el más grueso de todas las aleaciones estudiadas, aunque sólo ligeramente superior al medido en la aleación ternaria.

Por tanto, la adición de estos elementos a la aleación ternaria consigue dos efectos significativos: El primero es el asociado a la naturaleza de las segundas fases y el segundo condiciona el tamaño de grano y la textura de los materiales extruidos, que evidentemente estará gobernado por la temperatura de procesado del material. A continuación, ambos efectos se discutirán en mayor detalle.

5.1.1 Naturaleza de las fases

El principal efecto que ejerce la adición de elementos como el manganeso, el calcio o el cerio mischmetal a la aleación ternaria radica en la naturaleza y fracción en volumen de las segundas fases. Las fases presentes en las aleaciones en el estado de colada se estudiaron en profundidad mediante los experimentos de DSC in situ junto con los espectros de HEDRX obtenidos mediante radiación sincrotrón, y mediante microscopía electrónica. Según diferentes estudios realizados en el sistema Mg-Zn-Y las fases presentes en aleaciones coladas del sistema Mg-Zn-Y depende de la relación Zn/Y (expresada en porcentaje en masa) que

presente la aleación [1-6]. Una relación Zn/Y elevada (≈ 10) favorece la formación de microestructuras constituidas por Mg + Mg_7Zn_3 , ya que la composición queda cercana a aquella del sistema binario Mg-Zn. Cuando la relación Zn/Y decrece y se encuentra dentro del intervalo 5-7, la Fase I sustituye a la Fase Mg_7Zn_3 y la microestructura de la aleación es bifásica, constituida por Mg y Fase I. Si la relación Zn/Y queda comprendida entre 2 y 2.5, junto a la Fase I comienza a formarse la Fase W, por lo que las fases que coexisten en la aleación son Mg, Fase W y Fase I. La Fase W se forma exclusivamente cuando la relación disminuye hasta ≈ 1.5 -2, estando constituida la aleación por Mg y Fase W. Por último, si la relación se sitúa ≈ 0.75 la fase que se forma en el espacio interdendrítico es la Fase LPSO (Fase Ordenada de Largo Periodo).

La relación Zn/Y expresada en masa para la aleación ternaria estudiada en esta memoria es igual a 6, lo que corrobora la presencia de la fase cuasicristalina I de composición estequiométrica $\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Y}_1$. La estructura de colada muestra las dendritas de magnesio y el eutéctico interdendrítico Mg + Fase I. Sin embargo, es interesante destacar que, durante el calentamiento en el experimento de DSC in-situ, el espectro de HEDRX revela la aparición de la Fase W cercana a 440 °C una vez que la Fase I se disuelve (consultar Figura 4.4). Esto evidencia que existe una transformación de Fase I a Fase W durante el calentamiento a 20 K/min, en consonancia con las observaciones de Liu y colaboradores [7]. Estos autores demostraron que a 447 °C la Fase I se disuelve de forma progresiva y posteriormente se transforma en la Fase W. Sin embargo, dicha transformación no es reversible durante el ciclo de enfriamiento a 20 °C/min, ya que los experimentos solamente muestran la solidificación del eutéctico Mg + Fase I.

Las adiciones de manganeso no modifican el campo de estabilidad de la Fase I y la microestructura de solidificación de la aleación Mn1 es similar a la de la aleación ternaria. Esto está relacionado con la casi completa insolubilidad que tiene el manganeso en la red del magnesio. Autores como Nayeb-Hashemi y Clark evaluaron el diagrama de fases de equilibrio

Mg-Mn en el intervalo de concentración de 0-3 % at. de Mn y concluyeron que el límite de solubilidad del Mn en el Mg es de 0.996 % at. para una temperatura de 651 °C [8]. Consecuentemente, al solidificar la aleación, las dendritas de Mg tienen una elevada proporción de Mn en solución sólida que precipita durante el enfriamiento hasta temperatura ambiente, en forma de partículas esféricas de MnZn, generando la extensa y fina precipitación observada en el interior de las dendritas de magnesio. Igualmente, tras la extrusión se observa una precipitación adicional de partículas de MgZn. Dado que el Mn y el Zn tienen un tamaño atómico similar, 1.26 Å y 1.38 Å, respectivamente, los átomos de manganeso sustituyen a los de cinc en las partículas de Fase I, (aproximadamente un 1.1 % en atómico) de acuerdo con los microanálisis realizados en las partículas gruesas y finas de Fase I. Por otra parte, como todo el cinc de la aleación no se destina a la formación de Fase I, parte del mismo permanece disuelto en la matriz de magnesio y el exceso precipita en forma de partículas alargadas de MgZn en el interior de los granos de magnesio (Figura 4.30f y h). Estas partículas, sin embargo, no se observaron en la aleación ternaria. La sustitución mutua de átomos de manganeso y cinc en las diferentes fases, y el mayor contenido de cinc que presenta esta aleación (Tabla 3.2), explica la mayor fracción en volumen de segundas fases (7.8 % frente a 5.8 % en la aleación ternaria).

En el caso de las aleaciones con adiciones de cerio mischmetal, los espectros de HEDRX obtenidos durante los ensayos DSC in-situ, muestran únicamente la presencia de las Fases T y W. Durante la solidificación de la aleación, tras la formación de las dendritas de magnesio, a 520 °C tiene lugar la formación de la Fase T en el espacio interdendrítico y el líquido remanente está enriquecido de cinc e itrio. Dado que la estequiometría de la Fase T requiere grandes cantidades de cinc, la relación Zn/Y del líquido aún por solidificar es menor que la necesaria para la formación de Fase I, y en su lugar, se forma la Fase W. Asimismo, la gran fracción en volumen de Fase T está relacionada con la elevada relación Zn/Ce de esta fase.

Las adiciones de calcio impiden la formación de Fase I favoreciendo la formación de las fases $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$ y la Fase W en el espacio interdendrítico. De acuerdo con los experimentos de DSC, tras la formación de las dendritas de magnesio, la Fase W es la primera en solidificar en el espacio interdendrítico mientras que la fase $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$ solidifica a 390 °C, aproximadamente. La ausencia de Fase I en la estructura de colada de esta aleación es indicativo de que el calcio modifica el diagrama de equilibrio Mg-Zn-Y, desplazando la relación atómica Zn/Y propicia para la formación de Fase I hacia valores de existencia exclusiva de la Fase W ($\text{Zn/Y} = 1.5\text{-}2$). Podría también asumirse que el calcio con un radio atómico elevado (1.97 Å) pudiera sustituir a los átomos de itrio de radio atómico similar (1.80 Å) modificando la relación Zn/Y de la aleación. Sin embargo, los resultados microanalíticos de las partículas de Fase W no indican la presencia de calcio. Por tanto, la única manera de explicar el origen de la formación de la Fase W en vez de la Fase I es la modificación que produce la presencia del calcio en el rango de estabilidad de las fases propuesto en el diagrama de equilibrio Mg-Zn-Y. De acuerdo con los microanálisis realizados, las dendritas de magnesio no contienen calcio, lo cual es razonable dada la reducida solubilidad de calcio en magnesio, incluso a temperaturas elevadas (solo 0.82 % at. a 516 °C), por lo que todo el calcio se destina a la formación de la Fase $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$. La fracción en volumen de segundas fases es así superior a la de la aleación ternaria.

Tal y como se ha comentado en el capítulo de Resultados, el procesado por extrusión de estas aleaciones a 300 °C no modifica la naturaleza de las fases presentes, aunque sí es cierto que se observan pequeños precipitados en el interior de la matriz de magnesio ausentes en los materiales en el estado de colada. Por tanto, el fenómeno de precipitación debe estar relacionado con el tratamiento térmico al que se somete al lingote de colada en el tiempo de mantenimiento a la temperatura de extrusión.

Mientras que la microestructura de la aleación con adiciones de cerio mischmetal extruida a 400 °C no supone modificación alguna en cuanto a la naturaleza de las fases presentes, en la

aleación Mn1 va acompañada de la aparición de la Fase W, ausente tanto en la aleación colada como en la aleación extruida a 300 °C. Puesto que la segunda fase mayoritaria en esta aleación es la Fase I, cabe pensar que durante todo el proceso termomecánico (mantenimiento a la temperatura de extrusión durante 30 min y la posterior extrusión) ocurre una solubilización parcial de los elementos cinc e itrio que podría originar la transformación de la Fase I en la Fase W, en buen acuerdo con lo observado por Liu y col. [7]. Sin embargo, los espectros de difracción de rayos X con radiación sincrotrón (consultar Figuras 4.4 y 4.36) indican que dicha transformación se produce a 440 °C, algo superior a la temperatura de extrusión. No obstante existe otro factor fundamental que posibilita dicha transformación a 400 °C; Las fuerzas de fricción generadas durante la extrusión, a pesar de utilizar un lubricante para minimizar las fuerzas de rozamiento entre el material y la matriz de extrusión, contribuyen a aumentar la temperatura de la aleación de forma local y por lo tanto es posible que se favorezca la transformación parcial de Fase I en Fase W, como experimentalmente se ha encontrado.

5.1.2 Efecto de los elementos de adición y de la temperatura de extrusión en la microestructura

Las características microestructurales de las aleaciones extruidas dependen de los elementos de adición y de la temperatura de extrusión. Por una parte, la distribución de partículas de segunda fase, su tamaño y fracción en volumen, están íntimamente relacionados con ese cuarto elemento mientras que la fracción de áreas sin recrystalizar, la textura y el tamaño de grano dependen, además, de la temperatura de procesado.

Con fines comparativos se resumen en la Tabla 5.1 los principales parámetros microestructurales de las aleaciones estudiadas.

Tabla 5.1: Parámetros microestructurales: naturaleza de la fase (Fase), fracción en volumen de segunda fase (V_{Vfase}), tamaño de partículas de la segunda fase (d_{fase}), fracción en volumen de precipitados (V_{Vpp}), tamaño de precipitados (d_{pp}), fracción en volumen de áreas sin recrystalizar (V_{UnDRX}), tamaño de grano (TG), intensidad de textura (I) y presión de extrusión (P).

Aleación	Fase	V_{Vfase} (%)	d_{fase} (μm)	V_{Vpp} (%)	d_{pp} (nm)	Vv UnDRX (%)	TG (μm)	I	P (MPa)
6-1 ext 300°C	Fase I	5.8	0.6	0.2	18	6.4	3.6	9	930
Mn1 ext 300°C	Fase I Partículas Mn	7.8	1.0	1.3	18	8.4	2.1	9	1110
Mn1 ext 400°C	Fase I Fase W Partículas Mn	7.8	1.0	1.9	16	5.5	7.4	7	638
CeMM3.5 ext 300°C	Fase T Fase W	14.3	2.6	0.2	17	5.8	1.9	9	1264
CeMM3.5 ext 400°C	Fase T Fase W	14.0	2	0.2	36	---	6.8	3	688
Ca1 ext 300°C	Mg ₆ Zn ₃ Ca ₂ Fase W	8.3	1.2	0.3	30	1.8	4.4	3	1755

Se ha comprobado que el tamaño de las segundas fases viene fijado por el tamaño, morfología y composición de las fases situadas en el espacio interdendrítico en las aleaciones en el estado de colada. Así, la aleación con adiciones de cerio mischmetal es la que presenta el tamaño medio de fase más grueso como consecuencia del gran tamaño de la Fase T (2.6 μm).

Durante el proceso de extrusión, el flujo plástico de las dendritas de magnesio queda restringido por las partículas de segunda fase situadas en las regiones interdendríticas. La matriz de magnesio transfiere carga de manera progresiva a las fases situadas en el espacio interdendrítico hasta que éstas superan su límite elástico y se rompen, liberando la carga soportada de nuevo a la matriz de magnesio. En ese instante el material comienza a fluir a través de la matriz de la extrusora y las partículas de segunda fase se alinean a lo largo de la dirección de extrusión. Los datos experimentales demuestran una correlación entre la presión máxima alcanzada en el proceso de extrusión y la fracción en volumen de granos

recristalizados dinámicamente. Cuanto más baja es la presión, menor es la energía almacenada en el material, y consecuentemente, no se alcanza una recristalización dinámica completa. Esto explica la presencia de áreas sin recristalizar tras la extrusión.

Las presiones de extrusión más bajas alcanzadas en las aleaciones extruidas a 300 °C corresponden a la aleación ternaria y la aleación Mn1 (930 y 1110 MPa respectivamente). Dado que la región interdendrítica de ambas aleaciones es una estructura de tipo eutéctico constituida por Mg y Fase I, esta última se fragmenta con facilidad y por ello en el proceso de extrusión se requiere menor presión que en las aleaciones con cerio o calcio. La pequeña diferencia en la presión de extrusión de la aleación con manganeso y la ternaria, implica una ligera variación en la energía almacenada en el material que resulta superior en el caso de la aleación con Mn, sin embargo, la fracción en volumen de áreas sin recristalizar que presenta esta aleación es un 2 % superior a la de la aleación ternaria. Ello necesariamente debe estar asociado a la gran cantidad de partículas finas y precipitados existentes en la aleación con manganeso que dificultan la recristalización y el crecimiento del grano durante el proceso de extrusión [9] (Figura 4.32a). La presión de extrusión alcanzada en la aleación CeMM3.5 es solo 154 MPa superior a la presión para la aleación Mn1, a pesar de duplicar la fracción en volumen de partículas de segunda fase de ésta. Esto indica que la Fase T, fase mayoritaria en la aleación CeMM3.5, es frágil y se fractura con facilidad durante la extrusión. Como resultado, la aleación extruida a 300 °C tiene una fracción en volumen de áreas sin recristalizar inferior a la medida en la aleación ternaria y en la aleación Mn1. La aleación con adiciones de calcio, a pesar de contar con una menor fracción en volumen de segundas fases que la aleación CeMM3.5, requiere para su procesado a 300 °C la mayor presión de extrusión (1755 MPa) debido a la elevada dureza de la fase $Mg_6Zn_3Ca_2$ y por lo tanto, la recristalización dinámica es completa.

Además de la presión de extrusión, factores como el tamaño, espaciado y fracción en volumen de partículas, pueden promover o suprimir la recristalización dinámica que tiene lugar en el

proceso de extrusión. Así, partículas de Fase T, Fase $Mg_6Zn_3Ca_2$ o Fase I, muy espaciadas y con tamaños superiores a la micra, pueden actuar como sitios de nucleación mediante PSN (nucleación estimulada por partícula) [10]. Por el contrario, como se ha comentado en el caso de la aleación Mn1, partículas finas y dispersas en la matriz pueden anclar las fronteras de grano dificultando su migración y por lo tanto el proceso de recristalización [9].

La textura de las aleaciones depende del grado de recristalización alcanzado tras el proceso de extrusión. Como se dedujo a partir de los mapas de EBSD, las áreas sin recristalizar corresponden a granos con los planos basales paralelos a la dirección de extrusión, mientras que los granos recristalizados dinámicamente están orientados al azar. Así, la aleación Ca1 extruida a 300 °C, con solo el 1.8 % de áreas UnDRX, presenta una textura prácticamente aleatoria en la que su componente basal presenta una intensidad máxima cercana a 3. El resto de aleaciones extruidas a 300 °C, sin embargo, muestran una textura basal más pronunciada con una intensidad máxima en torno a 9, como cabría esperar de la mayor contribución de las regiones sin recristalizar que existen en estas aleaciones. Cuanto mayor es la fracción volumen de regiones sin recristalizar tanto mayor es la intensidad de la textura basal. Dado que la intensidad es muy similar en todas las aleaciones, excepto en la Ca1, la fracción en volumen es muy parecida, en consonancia con valores experimentales.

Sorprende la textura basal que presenta la aleación CeMM3.5 extruida a 300 °C, dado que usualmente las aleaciones con adiciones de tierras raras debilitan la textura basal, desarrollando una nueva componente de textura en la cual el plano $[\bar{1}2 \bar{1}1]$ es paralelo a la dirección de extrusión [11-13]. Esta nueva textura, denominada en la literatura como “textura de TR”, se produce por la precipitación o solución sólida de tierras raras en la matriz de magnesio que pueden anclar dislocaciones y fronteras de grano. Como consecuencia se modifica la orientación de los granos, generando una nueva componente de textura que facilita el deslizamiento basal y que por tanto contribuye a aumentar la ductilidad de la

aleación. No obstante, la aleación CeMM3.5 extruida a 300 °C no presenta este tipo de precipitados, dado que todas las tierras raras son empleadas para la formación de la Fase T y por tanto no se observa esta textura característica. Además, como se verá a en el apartado de discusión de las propiedades mecánicas, la aleación CeMM3.5 extruida a 300 °C es la que presenta menor ductilidad.

El aumento de la temperatura de extrusión a 400 °C implica que la presión requerida durante el proceso termomecánico es menor, puesto que a mayor temperatura el material fluye con mayor facilidad. En el caso de la aleación CeMM3.5, la presión de extrusión alcanzada es suficiente para obtener una microestructura completamente recrystalizada. Por el contrario, la aleación Mn1, con una elevada fracción en volumen de partículas finas, aún presenta una fracción considerable de áreas sin recrystalizar tras la extrusión (5.5 %).

Igualmente, la extrusión a 400 °C no altera el tamaño medio de las partículas gruesas de segunda fase. Sin embargo, sí ejerce influencia en la fracción en volumen y tamaño de los precipitados. Los precipitados de MgZn presentes en la aleación CeMM3.5, crecen duplicando su tamaño respecto al correspondiente a la aleación extruida a 300 °C. Sin embargo, los precipitados ricos en itrio prácticamente no varían. Ello es debido a la diferente difusividad del cinc e itrio en la red del magnesio, muy alta y muy baja, respectivamente [14]. Asimismo, la aleación Mn1 extruida a 400 °C, con partículas finas de Mn, Fase I y MgZn, mantiene el mismo tamaño medio de precipitados pero aumenta su fracción en volumen. Como se ha comentado, a 400 °C los precipitados de MgZn pueden crecer rápidamente durante el proceso de extrusión, sin embargo las partículas finas de Fase I apenas crecen, debido a la baja energía superficial característica de la fase cuasicristalina, que la confiere estabilidad frente al engrosamiento a alta temperatura [15-17]. Igualmente, las partículas de Mn no crecen a 400 °C. Estudios realizados en el sistema binario Mg-Zn, revelan que, en el rango de temperatura de 300-450 °C, la difusión del manganeso en la red del magnesio ocurre muy lentamente [18].

Puesto que la fracción en volumen de partículas de Mn es muy superior a la de MgZn, el tamaño medio de partícula de la aleación viene básicamente fijado por el tamaño medio de las partículas de Mn, que no varía con la temperatura de extrusión.

5.2 PROPIEDADES MECÁNICAS

El comportamiento mecánico de las aleaciones estudiadas puede racionalizarse según los cambios microestructurales inducidos por los diferentes elementos añadidos a la aleación ternaria Mg-Zn-Y, y a las distintas condiciones de procesado (diferente temperatura de extrusión).

Los resultados obtenidos en los ensayos de tracción revelan dos intervalos de temperatura donde todas las aleaciones presentan comportamientos mecánicos diferentes. En la Figura 5.1 se ilustra la evolución del límite elástico, resistencia máxima y alargamiento en función de la temperatura de ensayo, para cada aleación. En el primer intervalo, desde temperatura ambiente hasta 200 °C, las aleaciones se caracterizan por poseer elevadas resistencias y alargamientos inferiores al 100 %. Por el contrario, en el segundo intervalo (200-300/400 °C), los materiales experimentan grandes alargamientos acompañados de una disminución del límite elástico y de la resistencia máxima hasta valores muy bajos.

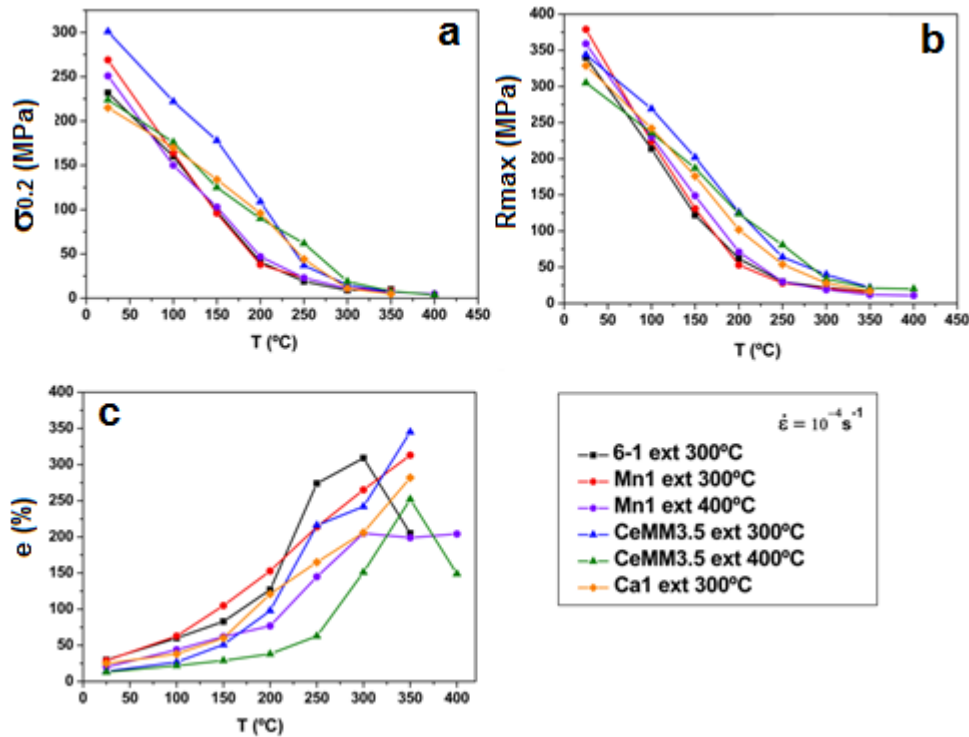


Figura 5.1: Evolución con la temperatura del límite elástico ($\sigma_{0.2}$), resistencia máxima (R_{max}) y alargamiento a rotura (e) de todas las aleaciones estudiadas.

Con el fin de comprender qué sucede en ambos intervalos, y correlacionar las propiedades mecánicas con los cambios microestructurales observados, en primer lugar se realizará un estudio pormenorizado de las propiedades mecánicas a temperatura ambiente, para pasar a continuación a analizar las propiedades mecánicas a temperaturas intermedias y elevadas, identificando los mecanismos que controlan la deformación.

5.2.1 Comportamiento en el intervalo Tamb-200 °C:

Comportamiento a temperatura ambiente:

En la Figura 5.2 se comparan las curvas tensión real-deformación real de las aleaciones ensayadas a temperatura ambiente a una velocidad inicial constante de $10^{-4} s^{-1}$. Los valores del límite elástico, resistencia máxima y alargamiento presentados en el capítulo de Resultados se resumen en la Tabla 5.2.

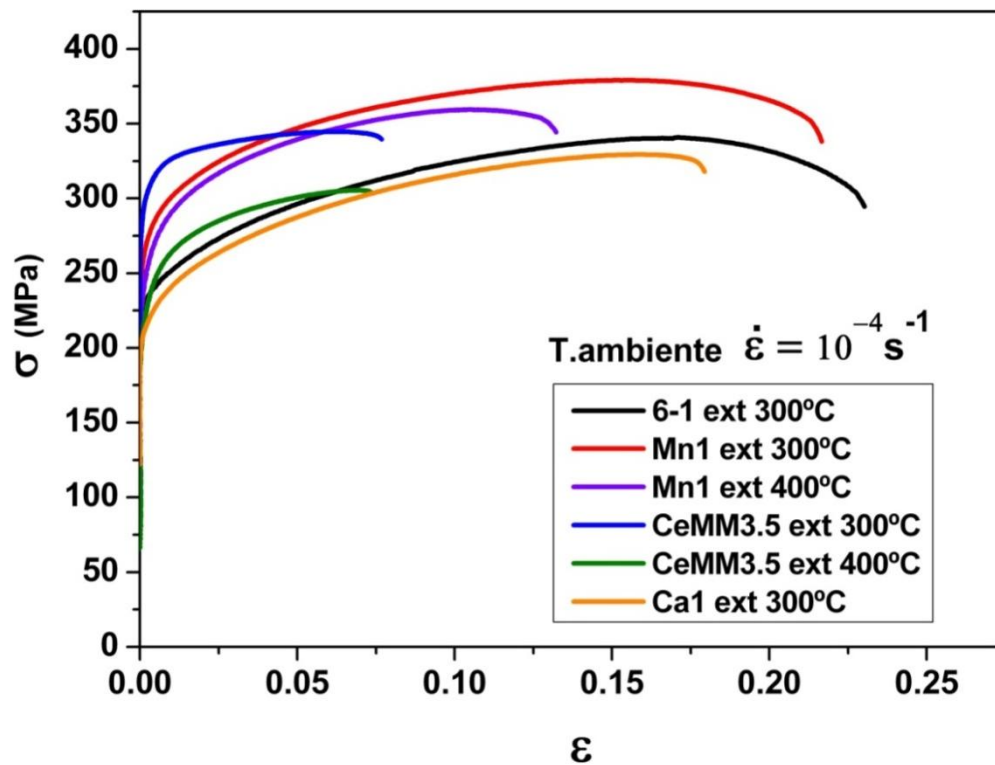


Figura 5.2: Curvas tensión real-deformación real a temperatura ambiente a una velocidad inicial constante de 10^{-4} s^{-1} .

Tabla 5.2: Valores del límite elástico, resistencia máxima y alargamiento a rotura de todas las aleaciones ensayadas a temperatura ambiente.

Aleación	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	R_{\max} (MPa)	Alargamiento (%)
6-1 ext 300	232	340	30
Mn1 ext 300	269	379	29
Mn1 ext 400	251	359	20
CeMM3.5 ext 300	301	344	14
CeMM3.5 ext 400	224	305	13
Ca1 ext 300	215	329	25

Las curvas correspondientes a la aleación ternaria y las aleaciones con adiciones de manganeso y calcio muestran un comportamiento muy similar con un endurecimiento continuado durante su deformación plástica. La adición de manganeso produce un aumento del límite elástico y resistencia máxima con respecto a la aleación ternaria sin que se vea comprometida la ductilidad del material, ya que los valores de alargamiento son muy similares. La aleación Ca1, sin embargo, posee valores más bajos del límite elástico, resistencia y alargamiento a rotura.

Por otra parte, la aleación con adiciones de cerio mischmetal, ya sea extruida a 300 o 400 °C, modifica el aspecto de la curva de deformación, que se caracteriza por un acusado endurecimiento una vez superado el límite elástico que decae rápidamente hasta alcanzar un estado estacionario, que conduce a la rotura prematura del material a deformaciones inferiores a las alcanzadas por el resto de las aleaciones. No obstante, un aumento de 100 °C en la temperatura de extrusión causa una rebaja de la resistencia del material mucho más acusada que en el caso de la aleación con adiciones de manganeso. Así, el material extruido a 300 °C es el que alcanza los valores más altos de límite elástico, siendo un 30 % mayor que el de la aleación ternaria y un 12 % superior al de la aleación con la adición de manganeso.

Para examinar en detalle cómo las diferentes características microestructurales contribuyen a reforzar las aleaciones, es necesario considerar su contribución separadamente. Por este motivo se analizarán los efectos de:

- i) El tamaño de grano de las áreas recrystalizadas tras la extrusión y la contribución de las áreas sin recrystalizar que presentan una fuerte textura basal.
- ii) La presencia de partículas gruesas de segunda fase que impidan el movimiento de las dislocaciones y permitan la transferencia de carga desde la matriz de magnesio hacia las segundas fases.
- iii) La existencia de precipitados y pequeñas partículas distribuidas en el interior de los granos que también obstaculicen el movimiento de las dislocaciones.

Todos estos parámetros microestructurales se han evaluado de forma separada a la hora de calcular de manera cuantitativa la contribución total al reforzamiento. Para ello, en primer lugar, se considera el material como un material compuesto cuya matriz es el magnesio y el refuerzo son las partículas gruesas de segunda fase, cuyo límite elástico se determina aplicando la siguiente expresión:

$$\sigma_{0.2} = V_{vm} \sigma_m + V_{vfase} \sigma_{fase} \quad [5.1]$$

Siendo V_{vm} y V_{vfase} la fracción en volumen de la matriz de magnesio y de partículas gruesas de segunda fase, respectivamente, y σ_m y σ_{fase} la contribución al límite elástico de la matriz y de las partículas. A su vez σ_m comprende otras tres contribuciones: $\sigma_m = \sigma_{HP} + \sigma_{OR} + \sigma_{ss}$, donde σ_{HP} , es la contribución por efecto del tamaño de grano calculada a través de la ecuación de Hall-Petch [5.2], σ_{OR} es la contribución debido a la presencia de precipitados y partículas finas determinada mediante la ecuación de Orowan [5.4 y 5.5] y σ_{ss} es la contribución al límite elástico producida por los átomos de soluto, como se verá a continuación. En caso de que la recrystalización de la matriz de magnesio no sea completa durante la extrusión, existirá una cuarta contribución asociada a la fuerte textura de las regiones sin recrystalizar.

Reforzamiento por tamaño de grano:

A baja temperatura las fronteras de grano son obstáculos muy efectivos al movimiento de dislocaciones.

De acuerdo al modelo Hall-Petch, la influencia del tamaño de grano recrystalizado sobre el límite elástico σ_{HPrec} viene dada por la ecuación:

$$\sigma_{HPrec} = \sigma_0 + K_{HP} / d^{1/2} \quad [5.2]$$

donde σ_0 es la resistencia intrínseca del material al movimiento de dislocaciones, es decir el valor del límite elástico para un monocristal, K_{HP} es la constante de Hall-Petch y d es el tamaño medio de grano. En el presente análisis se utilizan los valores de σ_0 y K_{HP} determinados en una aleación colada de magnesio con textura al azar, cuyos valores son 17.7 MPa y 0.25 MPa m^{-1/2} respectivamente [19]. Así, la contribución total de los granos recrystalizados tras la extrusión se valorará en función de la fracción en volumen de los mismos en la matriz, según la siguiente expresión:

$$\sigma_{HP} = (V_{vrecm}) \sigma_{HPrec} \quad [5.3]$$

Los resultados se recogen en la Tabla 5.3.

Las aleaciones Mn1 y CeMM3.5 extruidas a 300 °C, son aquellas en las que el endurecimiento atribuido al tamaño de grano es mayor debido a su tamaño de grano fino, en ambos casos cercano a 2 μm . No obstante, la mayor fracción en volumen de áreas sin recrystalizar en el caso de la aleación Mn1 explica que la contribución total del tamaño de grano sea ligeramente inferior en esta aleación. Como cabría esperar, el endurecimiento asociado directamente al tamaño de grano disminuye en las aleaciones extruidas a 400 °C, obviamente como consecuencia del engrosamiento del grano recrystalizado. Por último, el endurecimiento debido al tamaño de grano es similar en la aleación con calcio y en la aleación ternaria ya que el mayor tamaño de grano de la aleación con calcio queda compensado por la presencia de zonas sin recrystalizar en la aleación ternaria.

Tabla 5.3: Reforzamiento por tamaño de grano: contribución total de los granos recrystalizados (σ_{HP}).

Aleación	σ_{HP} (MPa)
6-1 ext 300	140 \pm 2
Mn1 ext 300	174 \pm 2
Mn1 ext 400	103 \pm 2
CeMM3.5 ext 300	187 \pm 2
CeMM3.5 ext 400	114 \pm 2
Ca1 ext 300	134 \pm 2

Reforzamiento por partículas finas y precipitados:

Las partículas finas y los precipitados distribuidos en el interior de los granos de magnesio son un impedimento eficaz al movimiento de las dislocaciones contribuyendo al reforzamiento de la aleación por el mecanismo de Orowan. De acuerdo con las observaciones realizadas mediante MET, las partículas finas no aparecen cizalladas y por tanto la contribución al endurecimiento puede calcularse utilizando la ecuación propuesta por Kocks y Ashby [20]:

$$\sigma_{OR \text{ cuña}} = \frac{1.69Mgb^2}{4\pi} \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \frac{d_{pp}}{2b} \quad \text{para dislocaciones en cuña} \quad [5.4]$$

y

$$\sigma_{OR \text{ helicoidal}} = \sigma_{OR \text{ cuña}} / 0.66 \quad \text{para dislocaciones helicoidales} \quad [5.5]$$

Siendo G el módulo de cizalla ($G = 17.3$ GPa para el magnesio), b el vector de Burgers correspondiente al deslizamiento de las dislocaciones ($b = 0.3196$ nm), M el factor de Taylor ($M = 6.5$ para el magnesio), d_{pp} es el diámetro medio de las partículas finas y λ su espaciado en el plano de deslizamiento correspondiente.

La media entre la contribución de dislocaciones en cuña y helicoidales será considerada como la contribución total asociada al proceso de Orowan. Los valores calculados se presentan en la Tabla 5.4.

Los resultados indican que la aleación con manganeso, con mayor fracción en volumen de precipitados en el interior del grano, es la que presenta los valores más altos de este término. Puesto que esta fracción en volumen es ligeramente superior en la aleación extruida a 400 °C, su contribución al reforzamiento es también mayor. La contribución del resto de aleaciones al reforzamiento por efecto de precipitados y segundas fases finas, es mucho menor aunque no despreciable, porque también es mucho menor su fracción en volumen. En el caso de la aleación CeMM3.5 extruida a 400 °C, los precipitados crecen por efecto de la temperatura, aumenta la distancia entre ellos por lo que pierden efectividad para anclar las dislocaciones y su carácter reforzante disminuye.

Tabla 5.4: Reforzamiento debido a las partículas finas y precipitados (σ_{OR}).

Aleación	$\sigma_{OR}(\text{MPa})$
6-1 ext 300	15 ± 2
Mn1 ext 300	41 ± 2
Mn1 ext 400	54 ± 2
CeMM3.5 ext 300	13 ± 2
CeMM3.5 ext 400	9 ± 2
Ca1 ext 300	12 ± 2

Reforzamiento por solución sólida:

Los microanálisis cuantitativos realizados en la matriz de magnesio en todas las aleaciones estudiadas indican que solamente el cinc se encuentra en solución sólida, pero su concentración es tan solo del 1 % en atómico. Según los estudios de Toda-Caraballo y colaboradores [21], el efecto de 1 % de Zn en solución sólida en magnesio proporciona un aumento de 2 MPa en el límite elástico, por lo que esta contribución es despreciable, si bien ha sido considerada en estos cálculos.

Reforzamiento por segundas fases:

Además de la contribución de la matriz de magnesio a la resistencia mecánica de estas aleaciones, las partículas gruesas de segunda fase también ejercen una enorme influencia. Su contribución se ha estimado mediante la expresión [5.6] que relaciona el límite elástico (σ_{fase}) con la dureza (Hv).

$$H_v = c \cdot \sigma_{\text{fase}} \quad [5.6]$$

siendo c la constante elástica con un valor de 0.3 [22].

Mediante esta expresión y midiendo la dureza de las partículas en las aleaciones en el estado de colada se ha determinado el límite elástico de las diferentes fases (Tabla 5.5).

Tabla 5.5: Reforzamiento debido a las partículas gruesas de segunda fase: dureza Vickers de las segundas fases (Hv) y σ_{fase} .

Aleación	HV (kgfmm ⁻²)	σ_{fase} (MPa)
6-1	192	640
Mn1	192	640
CeMM3.5	230	768
Ca1	281	938

Los resultados indican que, las partículas de Fase $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$ son las que tienen un mayor límite elástico, seguidas por las partículas de Fase T presente en las aleaciones con adiciones

de cerio mischmetal. Las partículas de Fase I, presentes en la aleación ternaria y Mn1 también aportan un gran endurecimiento.

Una vez determinadas cada una de las contribuciones, el reforzamiento total en cada aleación se ha determinado a través de la expresión [5.1]. Los valores calculados ($\sigma_{0.2}$) junto con los valores experimentales (σ_{exp}) se recogen en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6: Valores del límite elástico calculado mediante las diferentes contribuciones ($\sigma_{0.2}$) y valores del límite elástico obtenido experimentalmente (σ_{exp}).

Aleación	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_{exp} (MPa)
6-1 ext 300	185	232
Mn1 ext 300	251	269
Mn1 ext 400	197	251
CeMM3.5 ext 300	285	301
CeMM3.5 ext 400	216	226
Ca1 ext 300	214	215

Asimismo, en la Figura 5.3 se representa en tanto por ciento, las diferentes contribuciones relacionadas con las distintas características microestructurales analizadas.

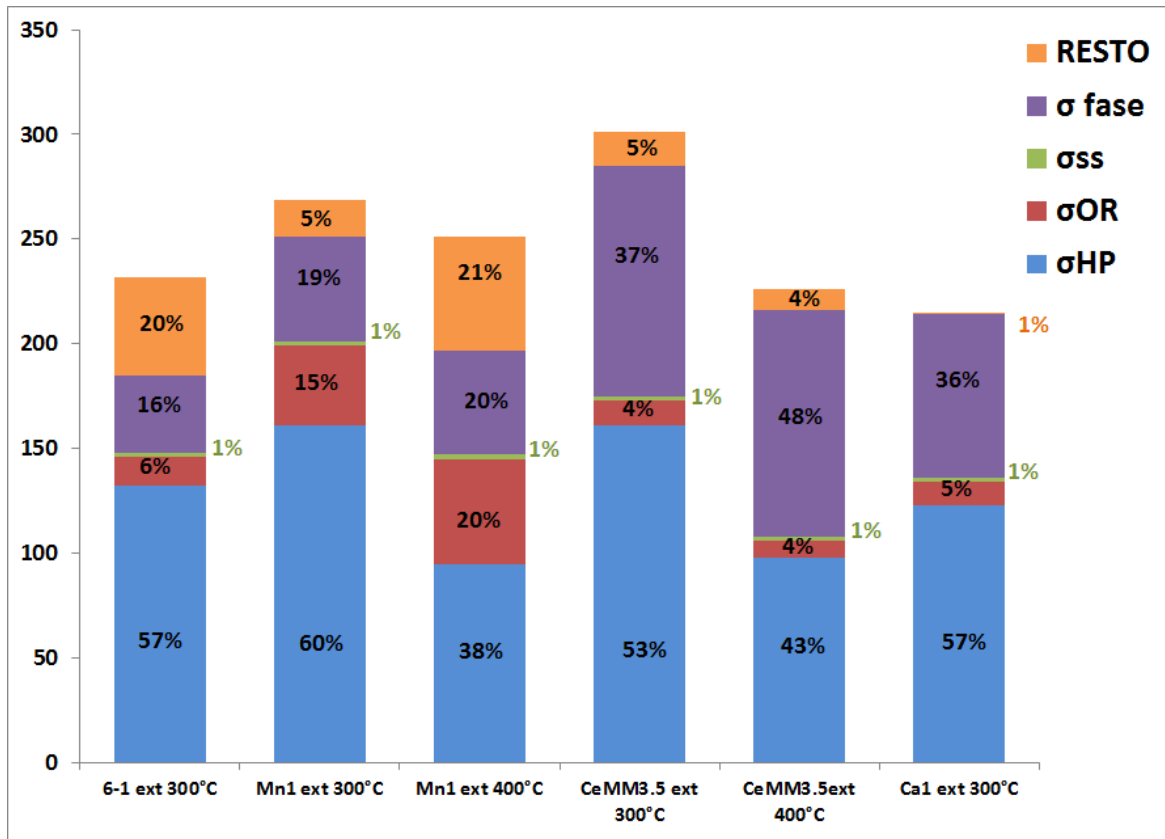


Figura 5.3: Contribución al límite elástico de los diferentes parámetros microestructurales.

Esta figura pone de manifiesto que en las aleaciones extruidas a 300 °C, el mecanismo que proporciona un mayor endurecimiento es el debido al refinamiento del tamaño de grano recrystalizado, que supone, al menos, un 50 % del límite elástico. El engrosamiento del grano recrystalizado cuando la temperatura de extrusión aumenta a 400 °C, obviamente, rebaja la contribución del tamaño de grano por debajo del 50 %.

En la aleación ternaria se observa que el refinamiento del grano recrystalizado constituye un 57 % del reforzamiento total mientras que el debido a la Fase I cae hasta el 16 %. Esta aleación, además, es la que presenta la máxima ductilidad que de acuerdo con la literatura se atribuye a la presencia de la fase cuasicristalina I que proporciona un elevado endurecimiento por deformación durante la deformación plástica del material [17,23].

Los valores más altos de límite elástico los alcanza la aleación modificada con cerio mischmetal procesada a la menor temperatura de extrusión (Figura 5.2). Además de su tamaño de grano

fino, posee una gran fracción en volumen de partículas duras de segunda fase que suponen un 37 % del límite elástico total. Esta contribución aumenta hasta un 48 % cuando la aleación se extruye a 400 °C, debido fundamentalmente a la menor aportación del tamaño de grano. La baja ductilidad de las aleaciones con adiciones de CeMM es consecuencia del menor grado de endurecimiento que experimentan en el régimen plástico. Por tanto, el efecto de las partículas gruesas de segunda fase, mayoritariamente de Fase T, se traslada a aumentar el límite elástico de la aleación, y a endurecer el material en los primeros momentos de la deformación plástica. Sin embargo, el carácter frágil de la Fase T, propicia que una vez que se supera una carga crítica, diferente en cada partícula por sus diferentes tamaños y morfologías, se produzca la rotura de las partículas de tal modo que la carga que soportan vuelve a la matriz de magnesio y se produce la fractura del material con una ductilidad muy baja (Figura 4.80c).

La aleación con manganeso extruida a 300 y 400 °C presenta los valores más altos de resistencia máxima, alcanzando 379 y 359 MPa, respectivamente. La característica principal de esta aleación es la gran fracción en volumen de precipitados y partículas finas distribuidas en la matriz de magnesio que contribuyen al límite elástico total con un 15 y 20 %, respectivamente. La presencia de partículas gruesas de Fase I aporta un 19 y 20 % del reforzamiento total. Es interesante destacar que, a pesar de la elevada resistencia máxima alcanzada por la aleación extruida a 300 °C la ductilidad es muy similar a la de la aleación ternaria, y superior a la del resto de aleaciones. Esto se debe fundamentalmente a la presencia de la Fase I que proporciona una intercara con la matriz de magnesio estable y resistente [24-28] que permite una adecuada transferencia de la carga, que se traduce en un endurecimiento que dificulta los procesos de nucleación y propagación de cualquier grieta que se pueda nuclear en el transcurso de la deformación. Sin embargo el comportamiento a tracción de la aleación Mn1 extruida a 400 °C muestra una pérdida apreciable de ductilidad relacionada con la presencia de la Fase W. Esta fase, ya de por sí muy frágil, presenta una intercara con la matriz de magnesio muy débil debido a su estructura cúbica [16,29] que facilita su descohesión con la matriz.

Las adiciones de calcio no mejoran la respuesta mecánica de la aleación ternaria. Como muestra la Tabla 5.2, el límite elástico, resistencia máxima y alargamiento son ligeramente inferiores. A pesar de que la aleación Ca1 presenta una gran fracción en volumen de partículas de segunda fase muy duras que representan el 36 % del límite elástico, la mayor contribución proviene del tamaño de grano con un 57 %. Como el tamaño de grano es ligeramente más grueso que el del resto de aleaciones extruidas a 300 °C, el límite elástico y la resistencia máxima son también más bajos. Sin embargo, su ductilidad es muy elevada alcanzando alargamientos del 25 % debido a la presencia de partículas $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$. Esta fase, con estructura hexagonal, tiene una intercara fuerte [30-32] que permite mantener una buena unión matriz/partícula en el transcurso de la deformación plástica.

En la gráfica de la Figura 5.3 se observa que la suma de las contribuciones debidas a los diversos parámetros microestructurales analizados no llegan a explicar los valores de límite elástico experimentales de todas las aleaciones. Estas divergencias, que llegan a representar hasta un 20 % del límite elástico en el caso de la aleación ternaria, y porcentajes algo menores en la aleación con adiciones de manganeso y cerio mischmetal, prácticamente coinciden en la aleación con adiciones de calcio. Por consiguiente, debe existir una contribución adicional, que no se haya considerado en estos cálculos, que muy posiblemente esté relacionada con otros aspectos microestructurales como la textura que confiere a la aleación las áreas sin recrystalizar.

Como se mencionó anteriormente, tras el proceso de extrusión quedan regiones sin recrystalizar. Estas regiones tienen textura de extrusión, es decir están orientadas con los planos basales paralelos a la dirección de extrusión. Como los ensayos de tracción se llevaron a cabo en probetas cilíndricas mecanizadas en la dirección longitudinal de la barra extruida y el ensayo se realiza con el eje de tracción paralelo a la dirección de extrusión, es necesario identificar cómo estas áreas contribuyen a facilitar o dificultar el deslizamiento de los planos en el transcurso de la deformación. Con este propósito se calculó el factor de Schmid (FS) en

tres regiones de la probeta de tracción ensayada a temperatura ambiente, con diferente grado de deformación.

Generalmente a temperatura ambiente la deformación en aleaciones de magnesio tiene lugar por deslizamiento del plano basal $\{0001\}$ en las direcciones $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ y bajo ciertas condiciones también puede activarse el maclado, cuyo sistema más común es el plano $\{10\bar{1}2\}$ en las direcciones $\langle 10\bar{1}1 \rangle$. A temperaturas superiores, el deslizamiento de los planos prismáticos $\{10\bar{1}0\}$ y piramidales $\{10\bar{1}1\}$ y $\{10\bar{2}2\}$ puede también activarse [33].

Las Figuras 5.4, 5.5, 5.6, y 5.7 muestran los mapas EBSD y la distribución del FS para el sistema de deslizamiento basal en tres zonas con diferente grado de deformación en la probeta (cabeza, la zona de ensayo donde la deformación plástica es uniforme y la zona de fractura donde existe una concentración de tensiones que conduce a la rotura) de las aleaciones extruidas a 300 °C deformadas a temperatura ambiente. La zona de fractura de la aleación CeMM3.5 no pudo ser estudiada debido al alto grado de deformación, que impidió la correcta visualización de las bandas de Kikuchi. En estos mapas de orientaciones, las zonas coloreadas en gris/negro corresponden a las segundas fases y regiones que no han podido ser indexadas mediante un patrón de difracción. En la zona de cabeza de todas las aleaciones el FS de los granos sin recrystalizar (granos UnDRX), que aparecen en el mapa EBSD coloreados de rojo oscuro o negro, adquiere valores próximos a cero. Esto indica que el deslizamiento basal durante el ensayo de tracción es difícil porque estos granos ofrecen gran resistencia al deslizamiento. Por tanto, los valores bajos del FS pertenecientes a áreas no recrystalizadas y a algunos granos equiaxiales contribuyen a aumentar el límite elástico de la aleación. Esto es especialmente importante en el caso de la aleación ternaria, en el caso de la aleación de manganeso extruida a las dos temperaturas y en la aleación CeMM3.5 extruida a 300 °C. Y explica, también, el buen ajuste alcanzado entre el valor teórico y experimental del límite

elástico en el caso de la aleación con calcio y la aleación CeMM3.5 extruida a 400 °C, ya que en ambos casos no existen prácticamente áreas UnDRX.

Igualmente, conforme progresa la deformación como se observa en la zona de ensayo y fractura, los histogramas confirman que la distribución del FS tiende a desviarse hacia valores bajos. Lo cual indica que se está produciendo deformación por movimiento de dislocaciones en el plano basal, que tiende a orientar los granos paralelos a la dirección de carga. Tal efecto puede apreciarse con claridad en los mapas e histogramas de la aleación Ca1 (Figura 5.7), ya que los valores no se ven afectados por las orientaciones debidas a las regiones sin recrystalizar.

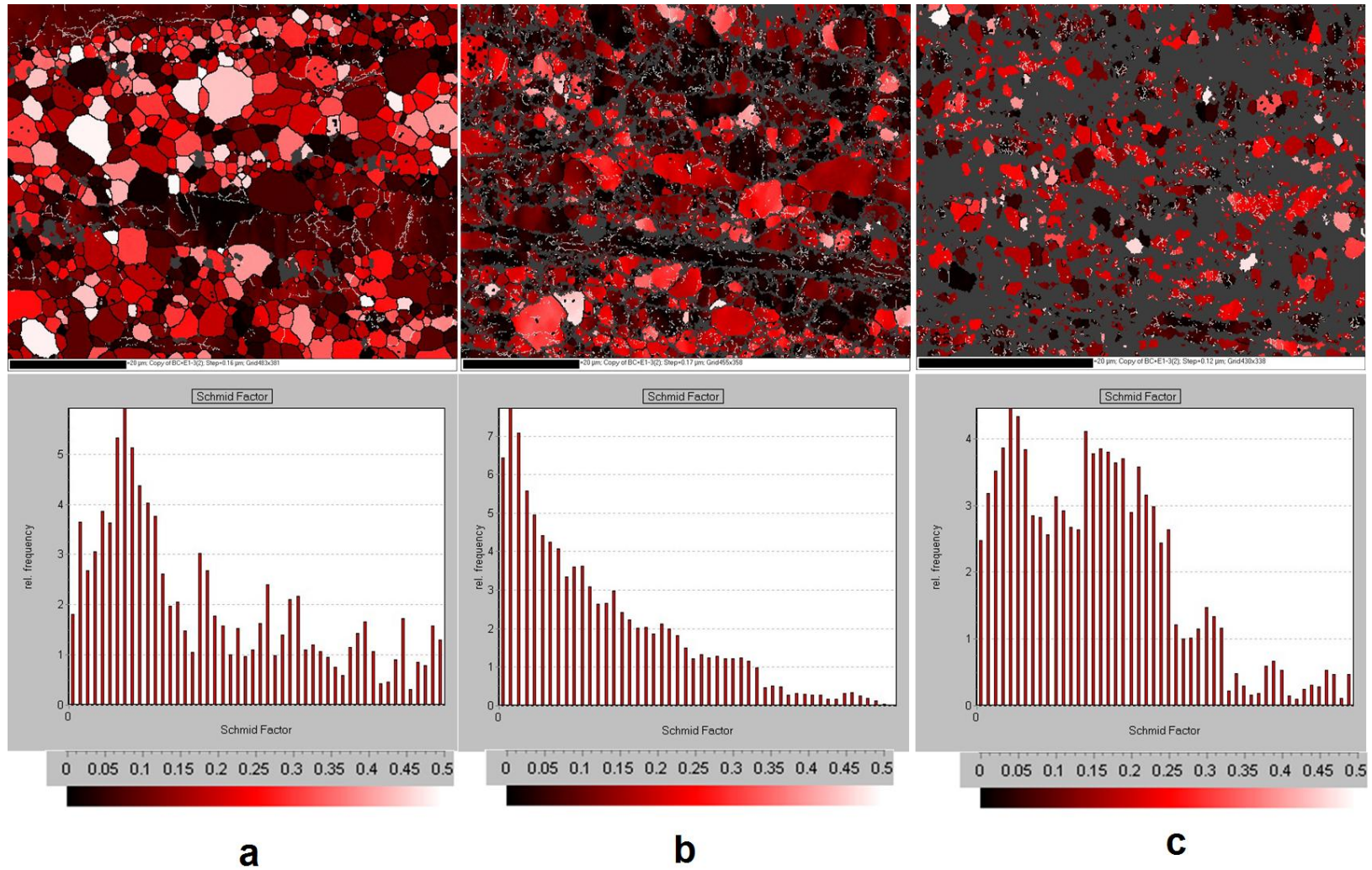


Figura 5.4: Mapas EBSD con el FS determinado en el sistema basal y función de distribución del FS del mapa EBSD para la aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a T.ambiente, en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

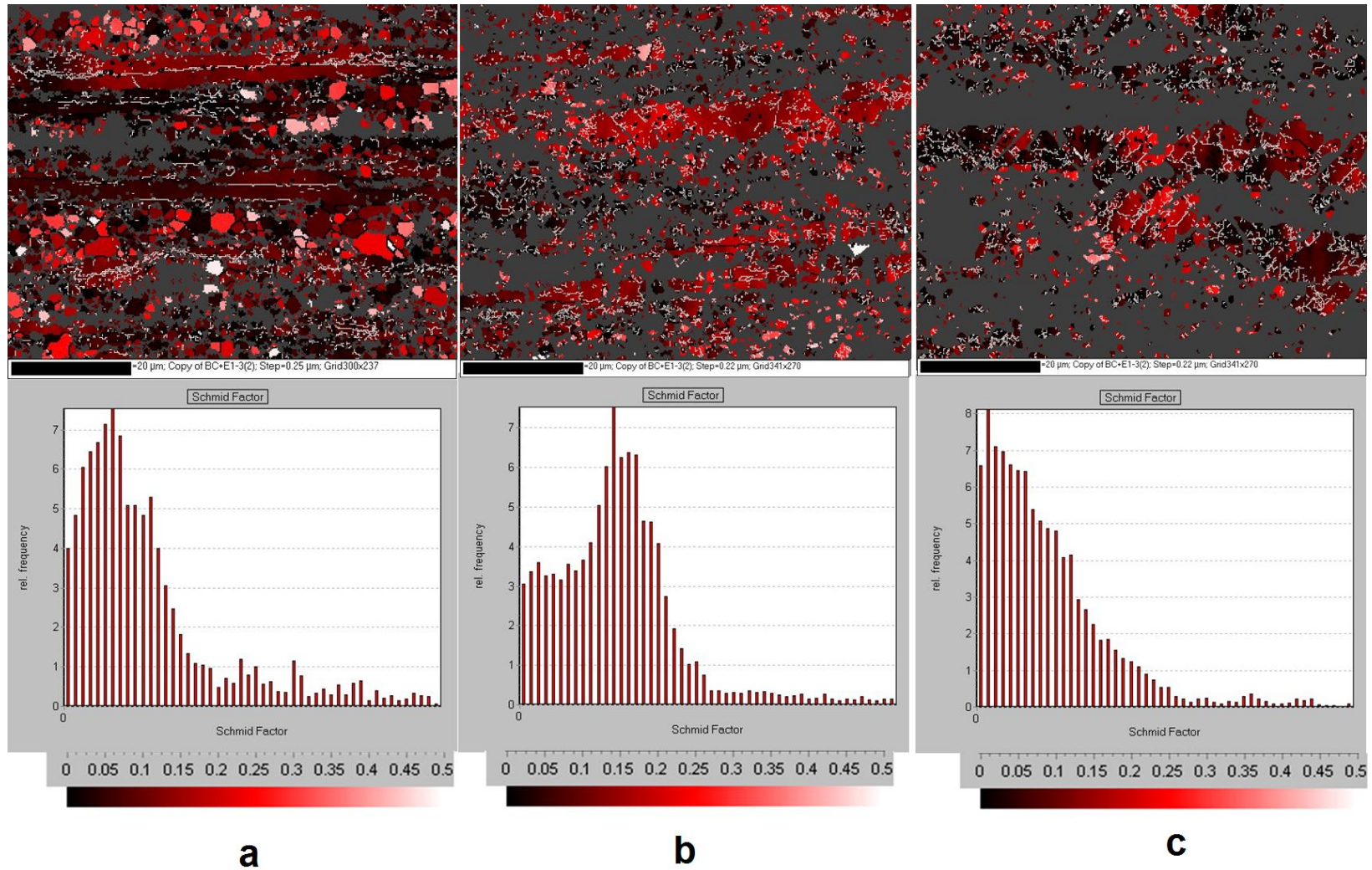


Figura 5.5: Mapas EBSD con el FS determinado en el sistema basal y función de distribución del FS del mapa EBSD para la aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a T.ambiente, en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

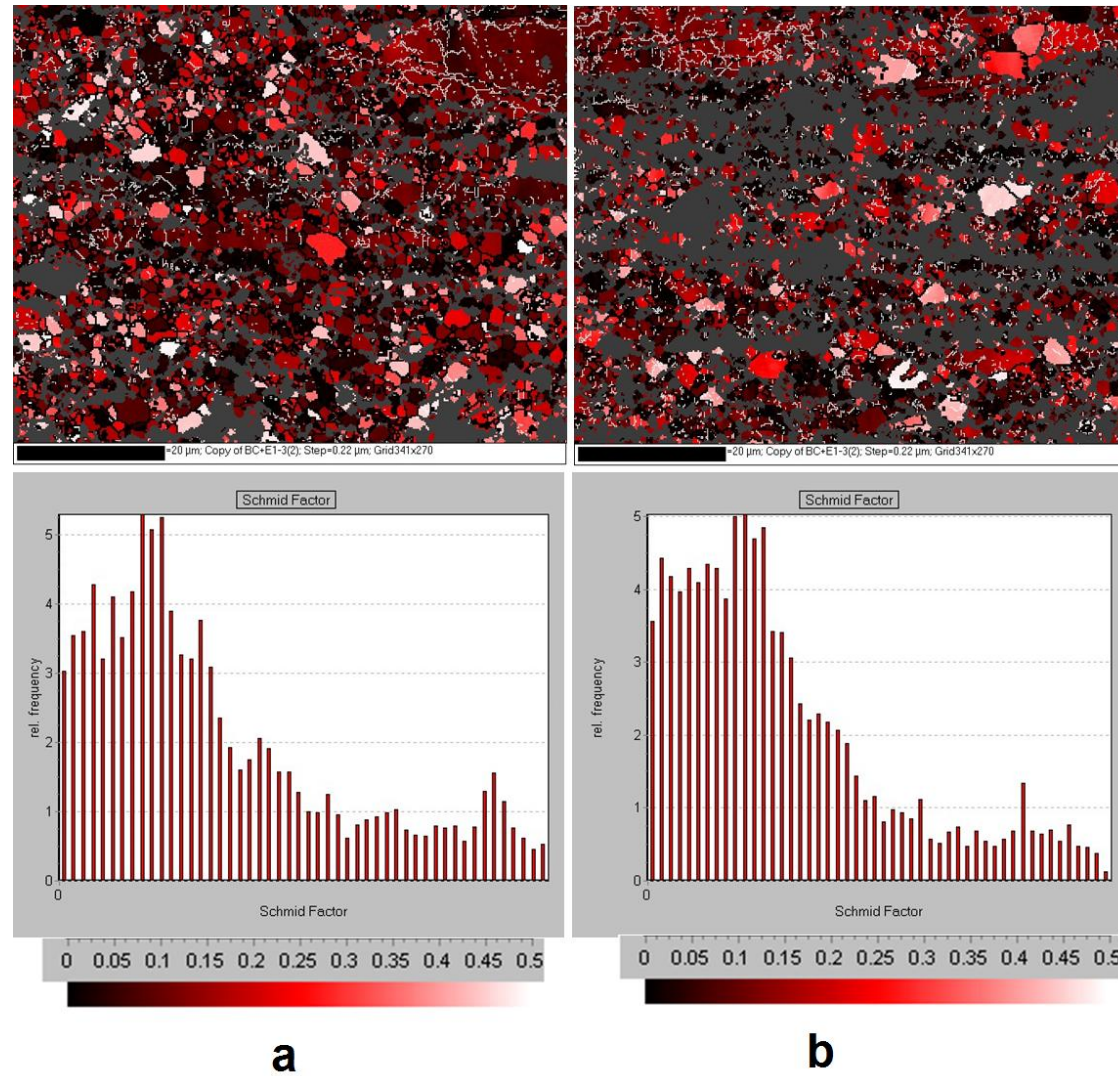


Figura 5.6: Mapas EBSD con el FS determinado en el sistema basal y función de distribución del FS del mapa EBSD para la aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a T.ambiente, en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

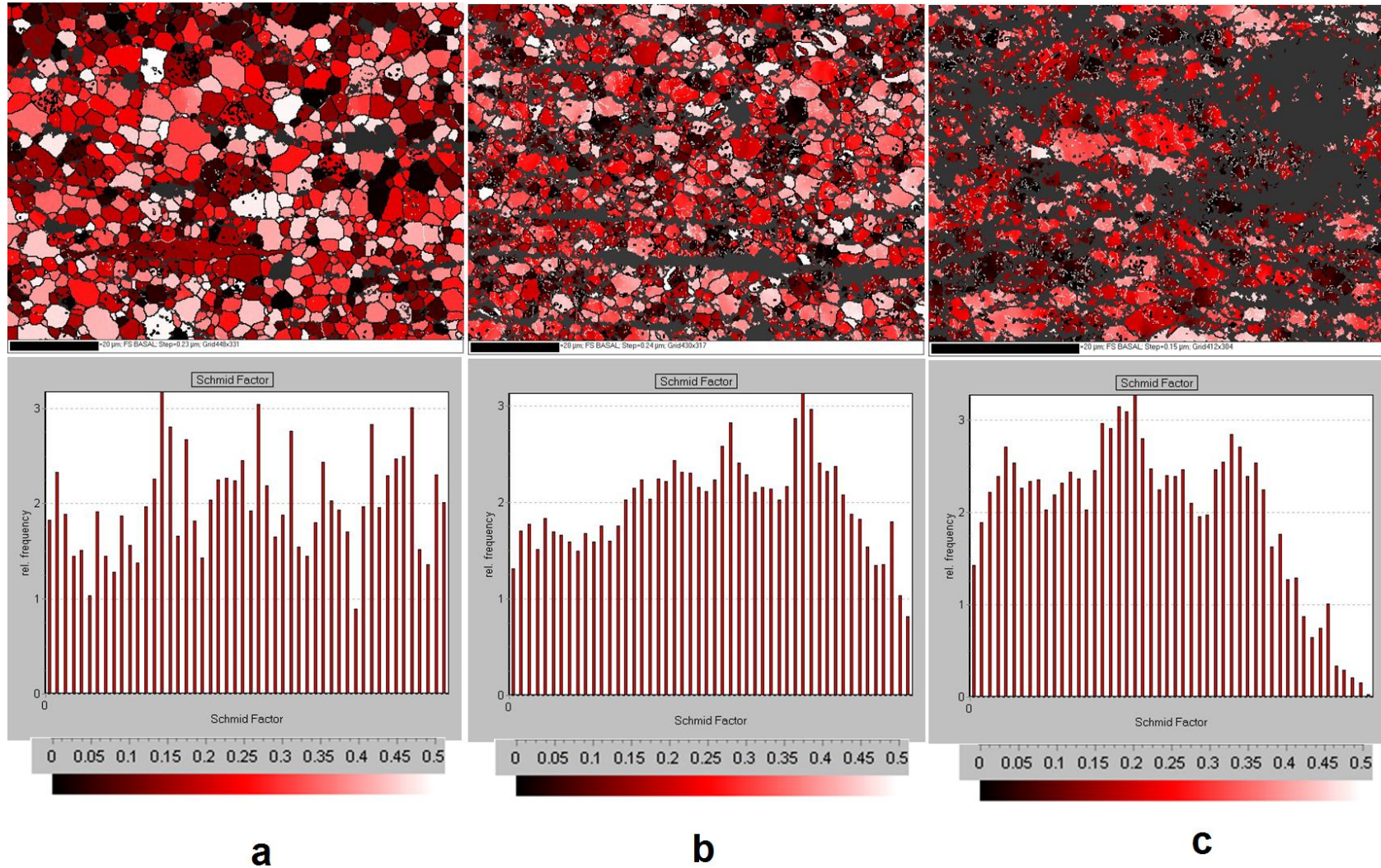


Figura 5.7: Mapas EBSD con el FS determinado en el sistema basal y función de distribución del FS del mapa EBSD para la aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a T.ambiente, en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

Con el propósito de comprobar si es posible activar otros sistemas de deslizamiento a temperatura ambiente, se escogió la aleación con adiciones de cerio mischmetal por ser la que presenta mayor límite elástico, y se calculó la distribución del FS para el deslizamiento de planos prismáticos $\{10\bar{1}0\}$ y piramidales $\{10\bar{1}1\}$ y $\{10\bar{2}2\}$ en la zona de cabeza (zona sin deformar) y en la zona de ensayo (zona deformada) (Figura 5.9). En la figura se comprueba que ambas distribuciones del FS para cada sistema de deslizamiento son prácticamente idénticas y se constata que apenas experimenta modificación alguna después de ser deformada a temperatura ambiente. Estos mapas indican que no se activan nuevos sistemas de deslizamiento y que por tanto, el único sistema operativo durante la deformación plástica a temperatura ambiente es el sistema basal.

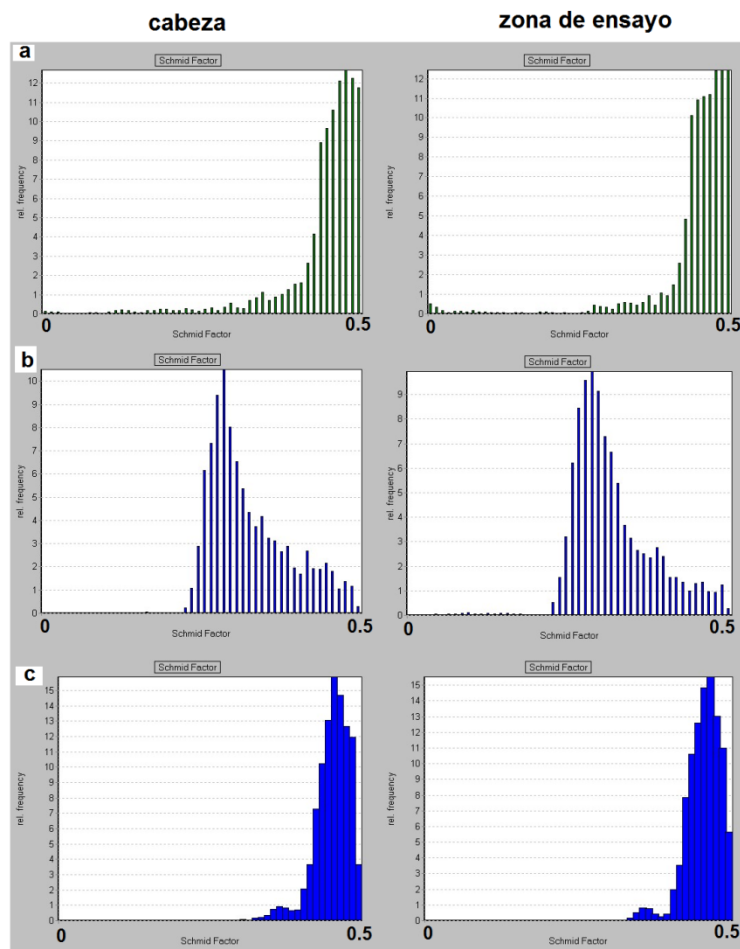


Figura 5.9: Función de distribución del FS determinado en: (a) sistema prismático $\langle a \rangle$, (b) sistema piramidal $\langle a \rangle$ y (c) sistema piramidal $\langle c+a \rangle$ en la zona de cabeza y ensayo de la aleación CeMM3.5 ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a temperatura ambiente.

Así, a temperatura ambiente, la mayor contribución al límite elástico proviene del tamaño de grano, pero se ha demostrado que la textura del material juega también un papel importante. Una considerable fracción en volumen de áreas UnDRX proporciona mayor resistencia a la aleación. En este punto, quizás el tamaño, la geometría de los granos recrystalizados, la densidad de dislocaciones en su interior, la desorientación dentro de esas regiones y la fracción en volumen de segundas fases pueden desempeñar un factor diferenciador en el grado de endurecimiento que proporcionan a la aleación las zonas sin recrystalizar. Del mismo modo, un incremento en la temperatura de extrusión de 100 °C causa un engrosamiento del grano recrystalizado y un mayor grado de recrystalización que se refleja en que únicamente en la aleación Mn1 aún coexistían las zonas recrystalizadas con las UnDRX.

Comportamiento en el intervalo 100-150 °C:

En la Figura 5.10 se presentan las curvas tensión real-deformación real de las aleaciones deformadas a 100 y 150 °C a una velocidad inicial de 10^{-4} s^{-1} . Se observa que el límite elástico y la resistencia máxima de la aleación ternaria mejoran con la adición de un cuarto elemento. A 100 y 150 °C, temperaturas que se encuentran dentro del intervalo de bajas temperaturas, es válido considerar la contribución de los distintos aspectos microestructurales determinada en el análisis a temperatura ambiente. Todas las aleaciones mantienen elevadas resistencias, siendo la aleación con adiciones de cerio mischmetal seguida por la aleación de calcio las que presentan mayores valores del límite elástico y resistencia máxima. Ambas contienen mayor fracción en volumen de segundas fases gruesas y duras que contribuyen notablemente a reforzar la aleación. La aleación con adiciones de manganeso también tiene valores más altos de límite elástico y resistencia que la aleación ternaria, puesto que el mecanismo de Orowan, que dificulta el movimiento de las dislocaciones, sigue siendo efectivo a estas temperaturas y aún persisten áreas sin recrystalizar que contribuyen a reforzar la aleación, como se comprobó en la aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C (consultar Figuras 4.62b y c).

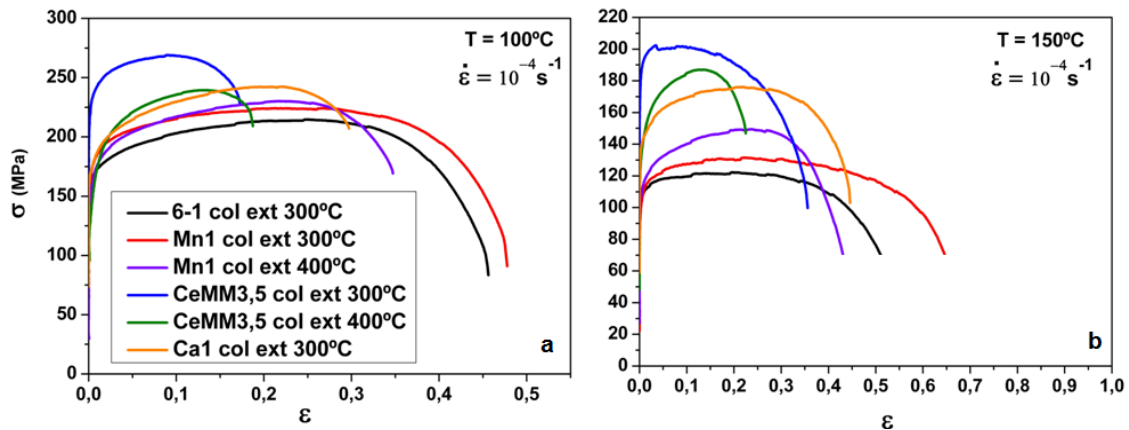


Figura 5.10: Curvas tensión real-deformación real a una velocidad inicial constante de 10^{-4} s^{-1} a: (a) $T = 100 \text{ °C}$ y (b) $T = 150 \text{ °C}$.

5.2.2 Comportamiento en el intervalo 200-350/400 °C:

A temperaturas intermedias y altas, existe una disminución acusada del límite elástico y de la resistencia máxima (Figura 5.1). Aun así, la aleación con cerio mischmetal y con adiciones de calcio, hasta 300 °C, presentan valores del límite elástico y resistencia máxima ligeramente superiores a los valores presentados por la aleación ternaria. Esto evidencia que incluso a altas temperaturas el refuerzo de las segundas fases duras (Fase T y $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$) sigue siendo efectivo. De otro modo, las aleaciones con adiciones de manganeso mantienen valores similares a los de la aleación ternaria, fundamentalmente debido a que a temperaturas elevadas el mecanismo de Orowan deja de ser efectivo y las dislocaciones pueden sobrepasar los obstáculos por trepado y deslizamiento. Asimismo, la elevada temperatura de ensayo junto con la deformación acumulada en la zona deformada favorecen la recrystalización dinámica de estas aleaciones hasta llegar a desaparecer por completo las áreas UnDRX, y por consiguiente, (ver Figuras 4.21b, 4.46b, 4.64b), desapareciendo su contribución al límite elástico.

Por otra parte, las curvas de todas las aleaciones presentan un intervalo largo de deformación plástica, mostrando grandes alargamientos que llegan a superar el 300 % de deformación, como en el caso de las aleaciones CeMM3.5 y Mn1 extruidas a 300 °C deformadas a 350 °C.

Considerando los valores del exponente de tensión calculados (consultar Tablas: 4.5, 4.13, 4.18, 4.25, 4.30 y 4.37) y las características microestructurales analizadas en el epígrafe anterior, se deduce que los mecanismos de deformación que operan a intermedias y altas temperaturas en las aleaciones estudiadas pueden ser: por movimiento de dislocaciones y/o por deslizamiento de fronteras de grano (DFG).

En general, a altas velocidades de deformación, las aleaciones presentan exponentes de tensión n dentro del intervalo 5-10, por lo que el mecanismo de deformación que predomina es la deformación por movimiento de dislocaciones. Para corroborar estos resultados, se ha analizado la distribución del FS, calculado para el deslizamiento basal, en el transcurso de la deformación. Estas medidas proporcionan información adicional del proceso de deformación y permiten confirmar si los mecanismos de deformación deducidos mediante el exponente de tensión aparente son correctos. En las Figuras 5.11 y 5.12 se presentan las distribuciones del FS correspondientes a tres regiones con diferente grado de deformación (cabeza, zona cercana a la fractura y fractura) para la aleación ternaria y la aleación CeMM3.5 deformadas a 300 °C a una velocidad inicial de 10^{-2} y $3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ respectivamente. Ambas aleaciones en la zona de cabeza presentan valores del FS próximos a cero (representados en el mapa EBSD con el color negro y rojo oscuro) debido esencialmente a la contribución de las áreas que quedaron sin recrystalizar tras la extrusión y en menor medida a la contribución de algunos granos equiaxiales (Figura 5.11a, 5.12a). Anteriormente, se comprobó que estos granos están orientados con el plano basal paralelo a la dirección de carga. Por tanto, su participación en el deslizamiento basal es prácticamente nula, contribuyendo a aumentar la resistencia del material. En la zona de ensayo se ha producido recrystalización dinámica. Ya no existen áreas UnDRX y algunos granos presentan morfología equiaxial mientras que otros se encuentran alargados en la dirección de carga. Aun así, predominan los granos con FS próximos a cero, especialmente en la aleación con adiciones de cerio mischmetal (Figura 5.12b), que revela que

en el transcurso de la deformación éstos se sitúan con los planos basales paralelos a la dirección de sollicitación mecánica.

Por último en la zona de fractura, la distribución del FS es más homogénea que en la zona de ensayo, que indica que se ha producido la recrystalización completa, como evidencia el afino de grano y su morfología equiaxial. No obstante, predominan los granos con FS próximos a cero, que confirman que en el transcurso de la deformación los granos tienden a orientarse con los planos basales paralelos a la dirección de carga (Figura 5.11c y 5.12c).

Por tanto se confirma que a altas velocidades de deformación y elevadas temperaturas el mecanismo que controla la deformación es el deslizamiento de dislocaciones en concordancia con el exponente de tensión calculado, si bien es cierto que en la zona de fractura en ambos materiales, se observa una ligera redistribución de partículas indicativo de la activación del DFG en esta zona como consecuencia del afino de grano producido por efecto de la recrystalización dinámica.

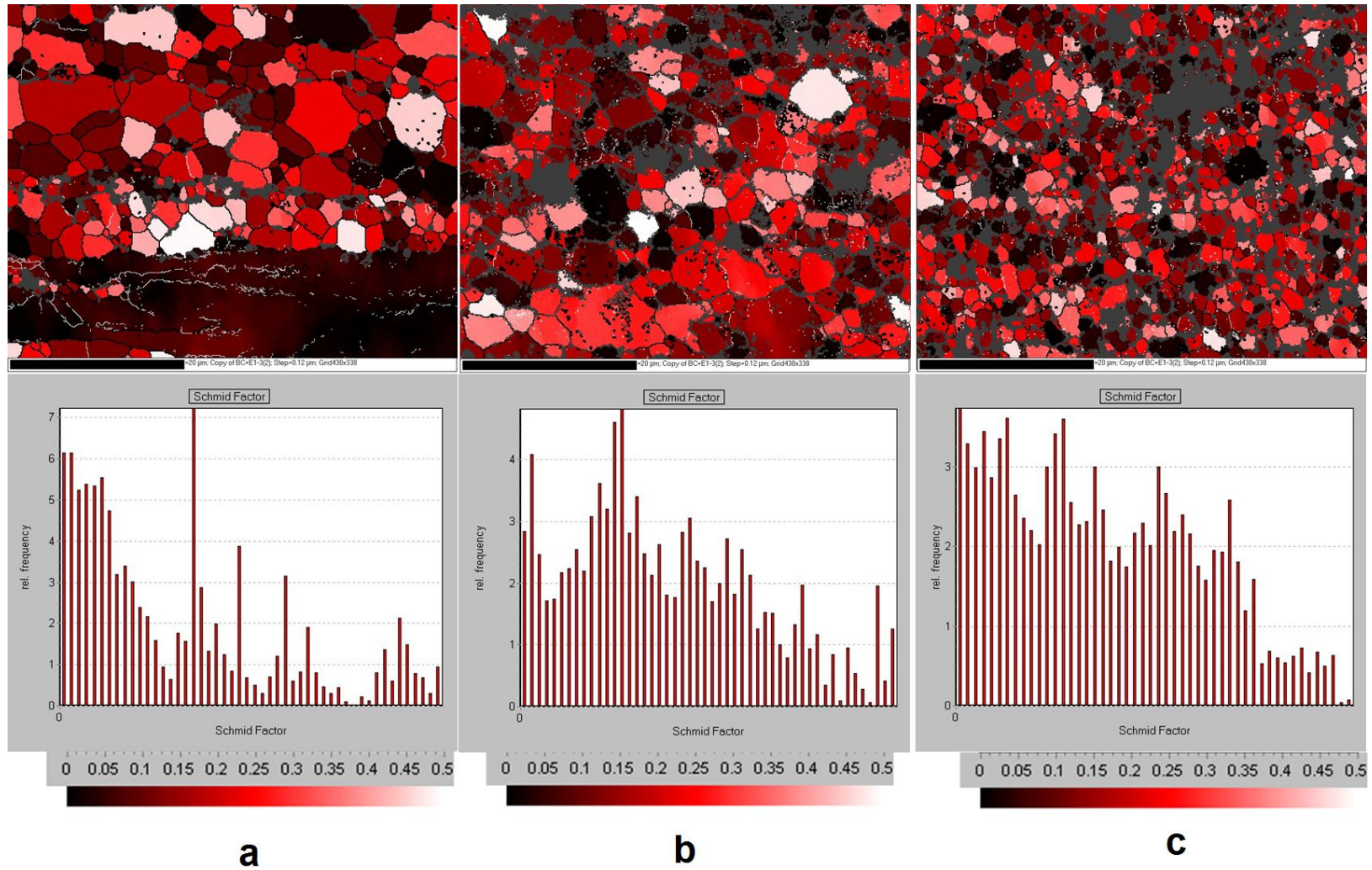


Figura 5.11: Mapas EBSD con el FS determinado en el sistema basal y función de distribución del FS del mapa EBSD para la aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C ensayada a velocidad de 10^{-2} s^{-1} a 300 °C, en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

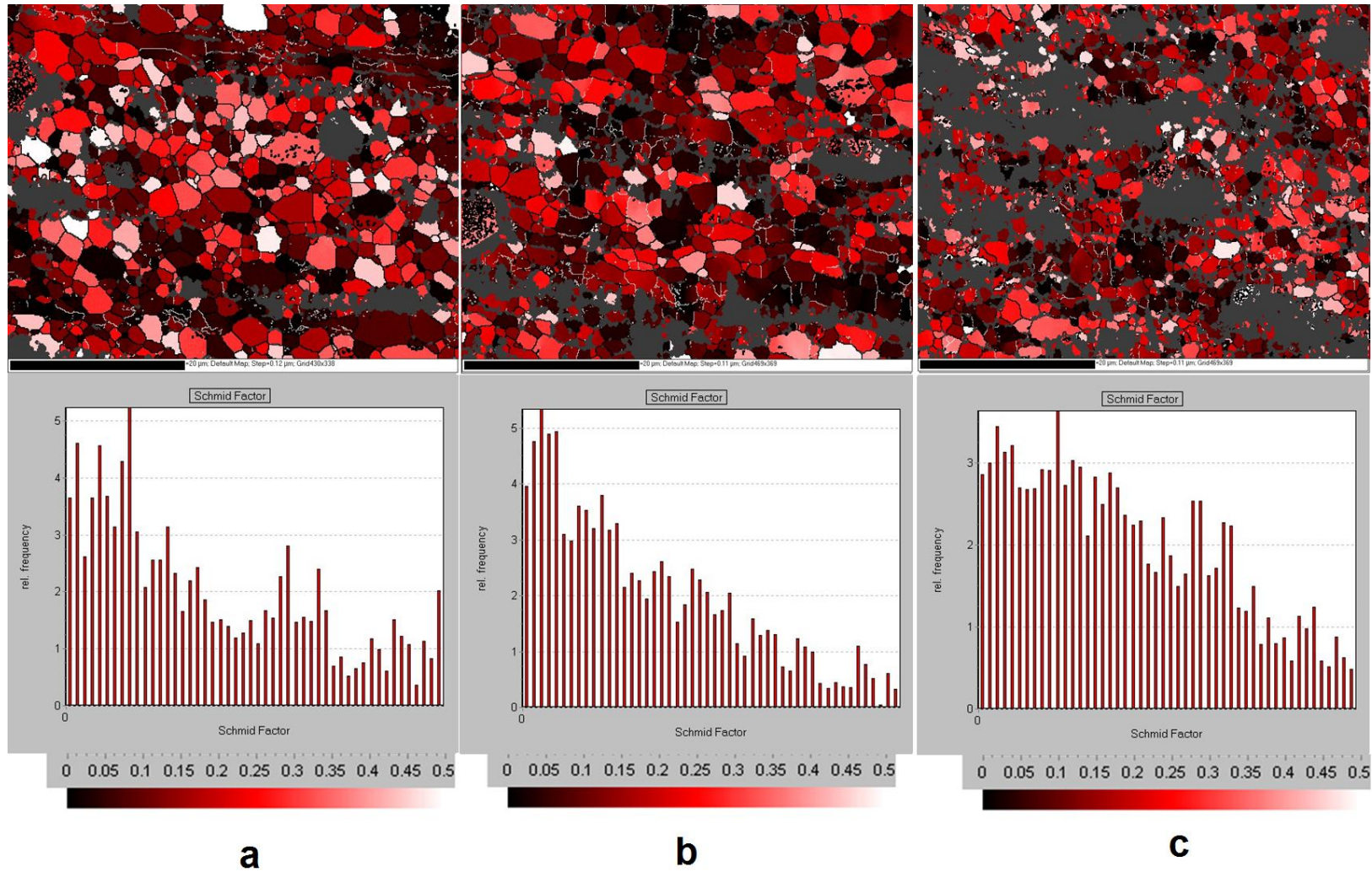


Figura 5.12: Mapas EBSD con el FS determinado en el sistema basal y función de distribución del FS del mapa EBSD para la aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C ensayada a velocidad de $3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a 300 °C, en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

Para bajas velocidades de deformación el exponente de tensión toma valores cercanos a 2-3. Las bajas tensiones a las que progresa la deformación plástica, junto con los grandes alargamientos alcanzados tras la deformación y la morfología de grano equiaxial, sugieren un comportamiento superplástico, siendo el deslizamiento de fronteras de grano (DFG) el mecanismo que controla la deformación.

Para confirmar estos resultados se ha analizado en detalle el proceso de deformación a 200 °C y 300 °C, y se ha estudiado la distribución del FS correspondiente al deslizamiento basal en tres regiones del material ensayado a rotura, con distinto grado de deformación.

A 200 °C, las aleaciones 6-1 y Mn1, presentan en la zona de cabeza un FS próximo a cero debido fundamentalmente a la contribución de áreas UnDRX (Figuras 5.13a, 5.14a y 5.15a). En la zona de ensayo, existe una disminución de la densidad de granos con FS próximos a cero a consecuencia de la desaparición de las áreas UnDRX por el proceso de recrystalización dinámica que tiene lugar durante el ensayo de tracción. Los nuevos granos contribuyen con FS más elevados (próximos a 0.5) como se observa en las Figuras 5.13b, 5.14b y 5.15b). Por último, la zona de fractura, presenta una distribución del FS homogénea, producto de la recrystalización completa y del afino de grano que favorece la actividad del DFG. La ligera redistribución de partículas de segunda fase en la zona de fractura que se observa en la imagen EBSD también es indicativa de la activación del DFG (Figuras 5.13c, 5.14c y 5.15c).

En cambio, las aleaciones con cerio mischmetal a 200 °C presentan un comportamiento de la distribución del FS diferente. En el transcurso de la deformación se produce una recrystalización en la zona de ensayo (donde aún existen áreas UnDRX) (Figura 5.16b) y en la zona de fractura (donde la recrystalización es completa) (Figura 5.16c y 5.17c); Sin embargo, existe una tendencia clara de los granos a orientarse con FS próximos a cero, lo que manifiesta que se está produciendo deformación por movimiento de dislocaciones en el plano basal y concuerda plenamente con el exponente de tensión determinado en las curvas de fluencia ($n = 8$ y 10

para las aleaciones de cerio extruidas a 300 y 400 °C respectivamente). Además, el movimiento de dislocaciones induce un alargamiento notable de los granos en la dirección del esfuerzo. Una vez completada la recrystalización, esta zona constituye la parte más blanda del material en la que se concentra la deformación, como denota la pérdida del carácter equiaxial de los granos recrystalizados blandos, que concluye con la rotura del material.

Por último, en la aleación con la adición de calcio se observa un comportamiento intermedio. La zona de cabeza, sin apenas áreas UnDRX, presenta una distribución del FS homogénea, donde algunos granos favorecen el deslizamiento basal y otros lo dificultan (Figura 5.18a). Sin embargo en la zona de ensayo existe mayor densidad de granos con FS bajos (próximos a cero). Esto evidencia que los granos han experimentado deslizamiento en el plano basal y se han orientado con el plano basal paralelo a la dirección del esfuerzo. A consecuencia de la deformación por movimiento de dislocaciones, los granos se deforman en la dirección de tracción y las partículas de segunda fase permanecen alineadas en la dirección de extrusión (Figura 5.18b). En la zona de fractura, sin embargo aumenta la densidad de granos cuyo FS es próximo a 0.5, debido a la recrystalización inducida por la deformación que produce un afinado de grano (Figura 5.18c). En esta zona, los granos tras la deformación mantienen su morfología equiaxial y las segundas fases pierden su alineamiento, lo que indica que el mecanismo de deformación que predomina en esta zona es el DFG.

En resumen, a 200 °C y bajas velocidades de deformación, las aleaciones que contienen Fase I se deforman por el mecanismo de DFG, contribuyendo las partículas de dicha fase a acomodar el deslizamiento de los granos durante la deformación. Por el contrario, en la aleación con adiciones de cerio mischmetal, las partículas de segunda fase de gran tamaño (2.6 μm y superiores) impiden que se produzca el deslizamiento entre granos de magnesio. Las elevadas tensiones alcanzadas (120 MPa) sugieren que el mecanismo que controla la deformación es el movimiento de dislocaciones, probablemente debido a que continua existiendo una cierta

transferencia de carga matriz/partícula. Por último, la aleación con adiciones de calcio, tiene exponentes de tensión entre $n = 2$ y $n = 7$ (consultar Tabla 4.37), que revela la posibilidad de que ambos mecanismos operen durante la deformación.

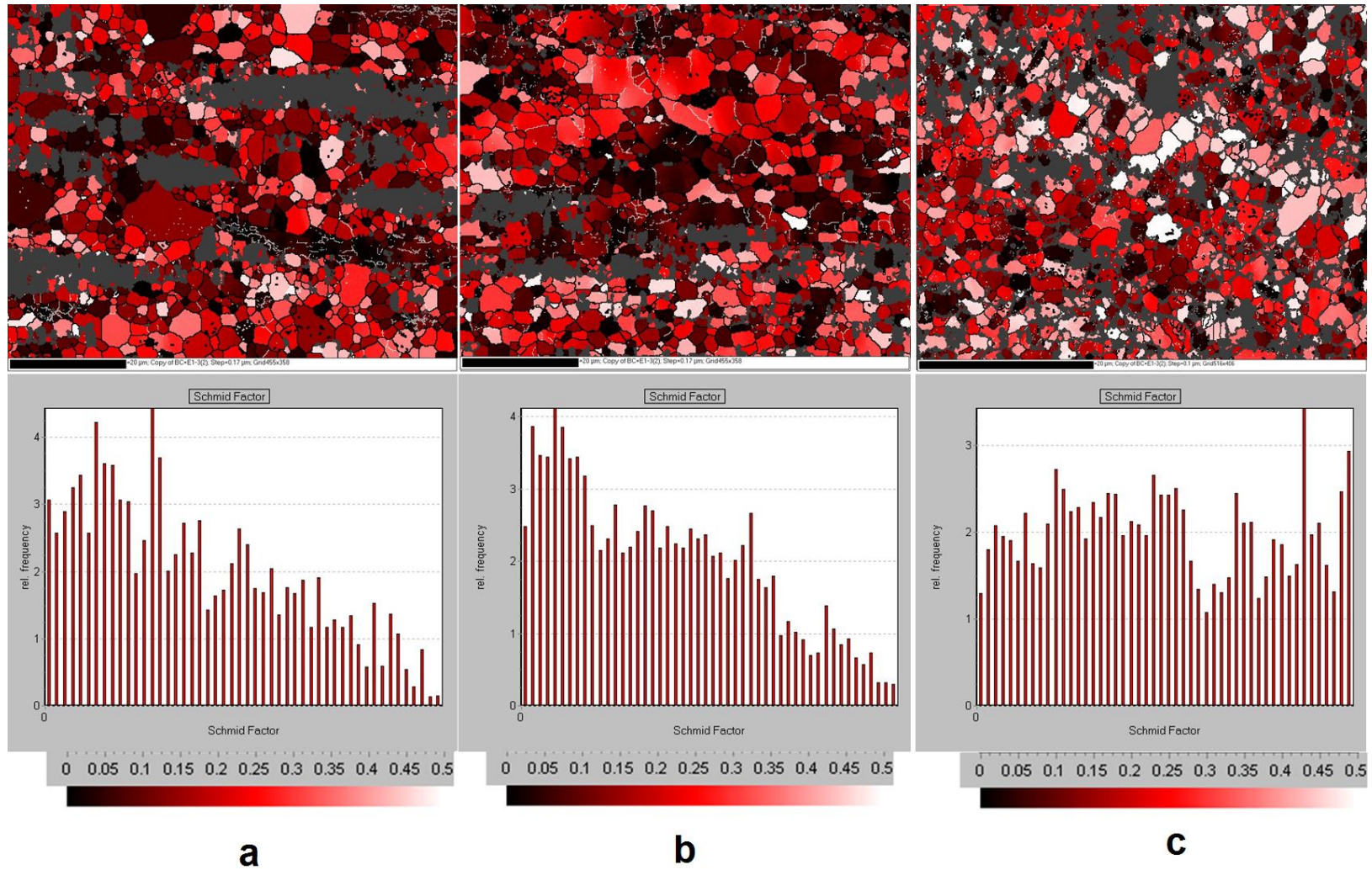


Figura 5.13: Mapas EBSD con el FS determinado en el sistema basal y función de distribución del FS del mapa EBSD para la aleación 6-1 colada y extruida a 300 °C ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a 200 °C, en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

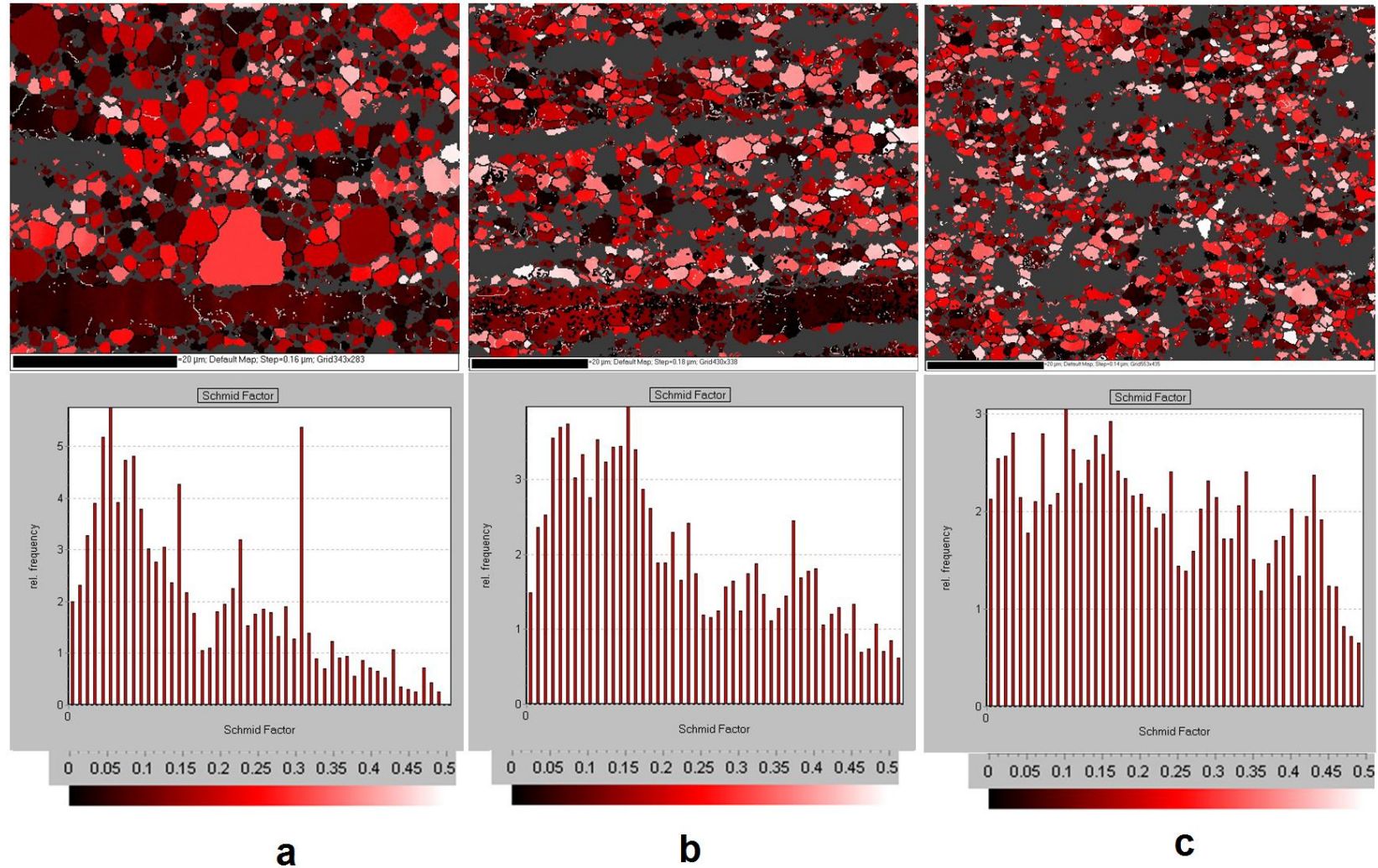


Figura 5.14: Mapas EBSD con el FS determinado en el sistema basal y función de distribución del FS del mapa EBSD para la aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a 200 °C, en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

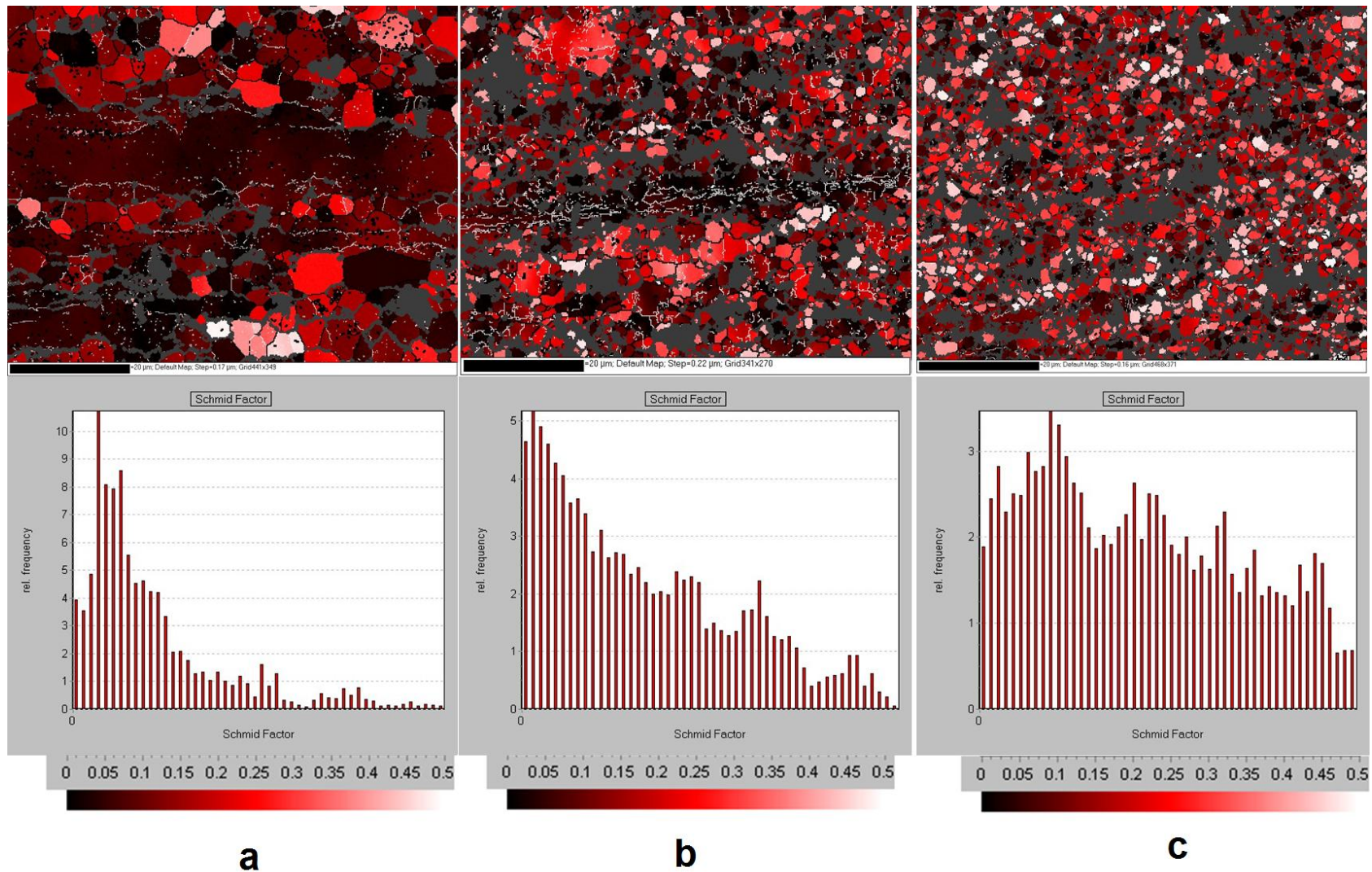


Figura 5.15: Mapas EBSD con el FS determinado en el sistema basal y función de distribución del FS del mapa EBSD para la aleación Mn1 colada y extruida a 400 °C ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a 200 °C, en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

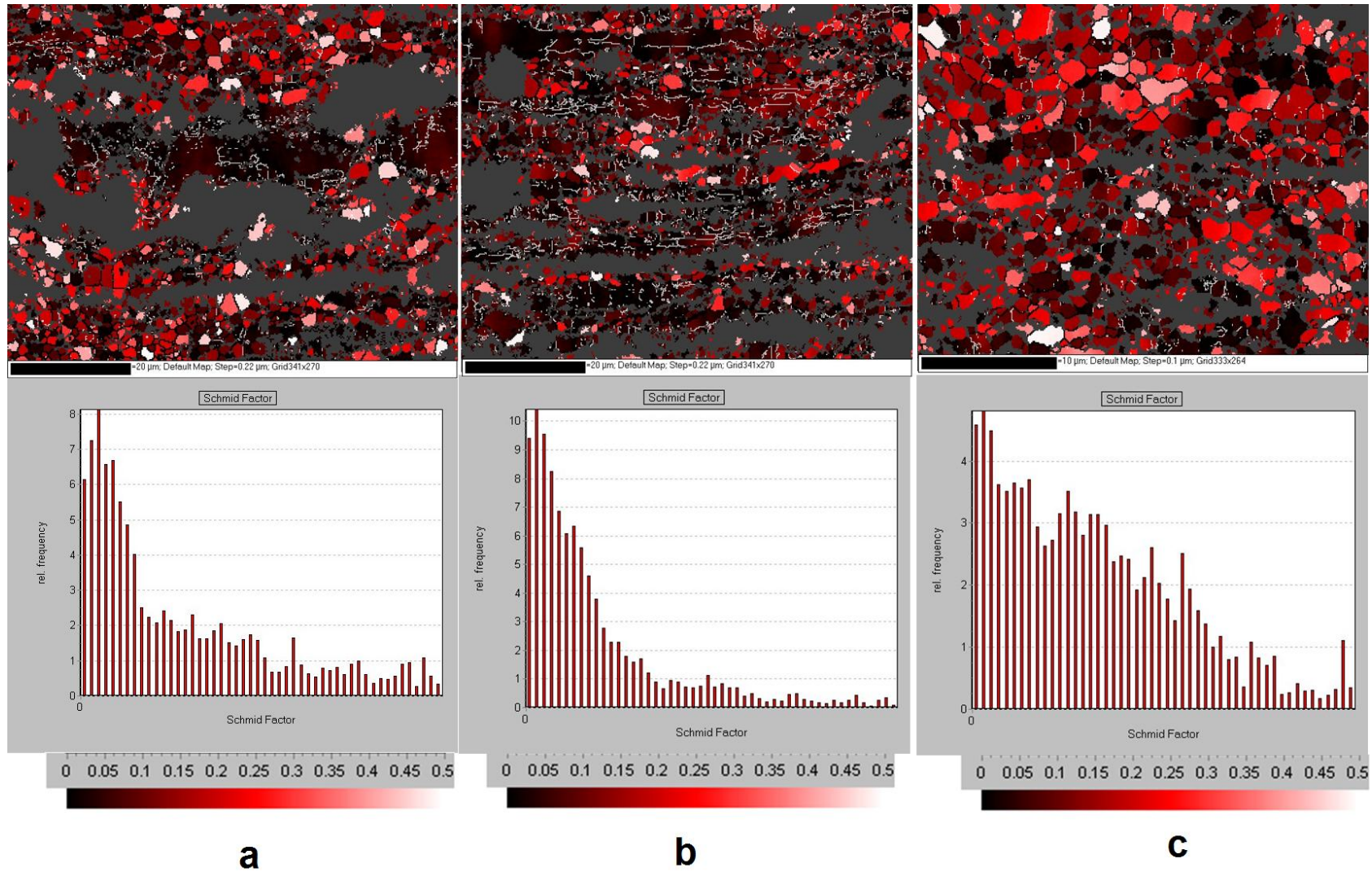


Figura 5.16: Mapas EBSD con el FS determinado en el sistema basal y función de distribución del FS del mapa EBSD para la aleación CeMM3.5 colada y extruida a 300 °C ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a 200 °C, en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

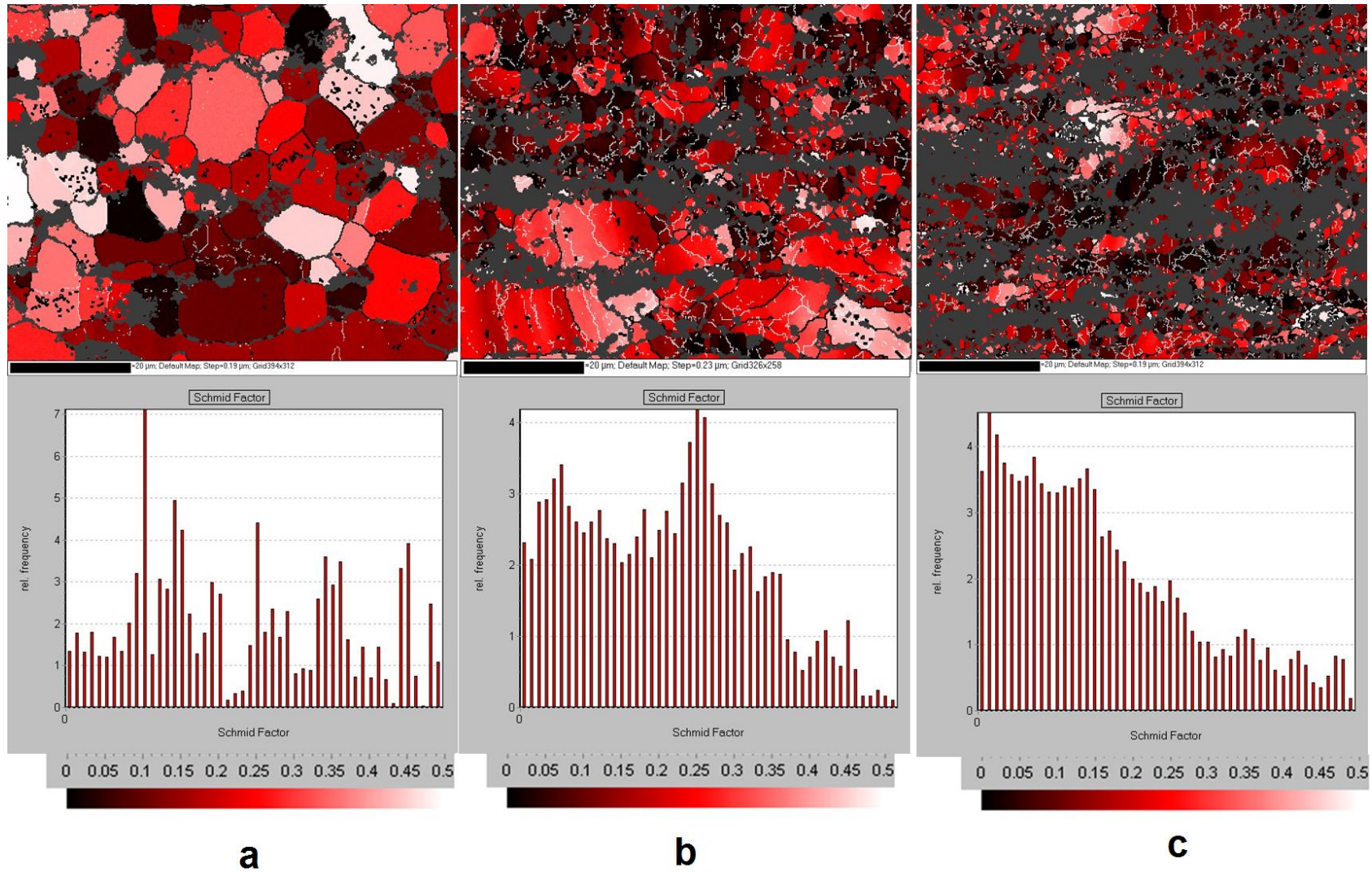


Figura 5.17: Mapas EBSD con el FS determinado en el sistema basal y función de distribución del FS del mapa EBSD para la aleación CeMM3.5 colada y extruida a 400 °C ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a 200 °C, en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

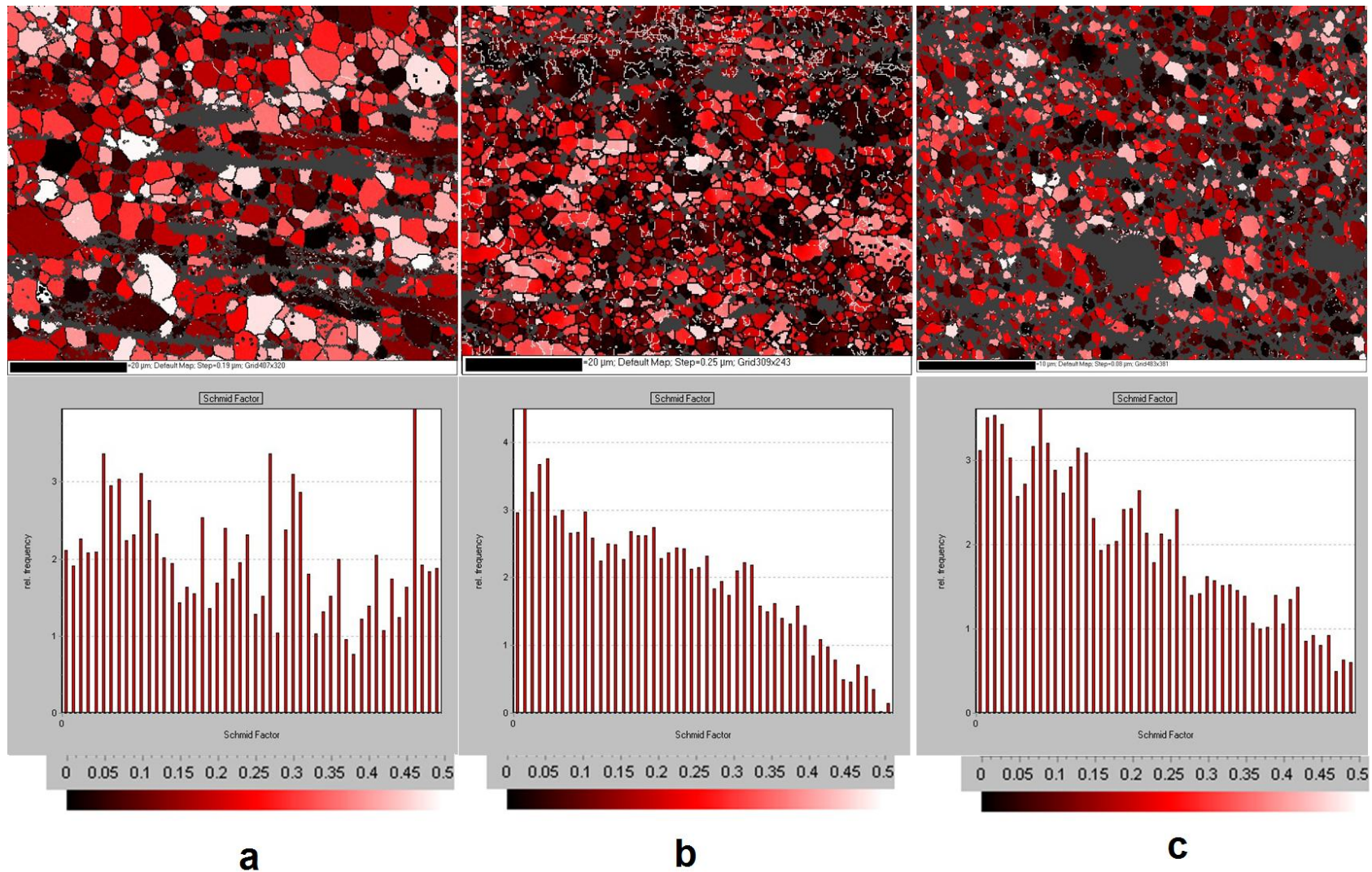


Figura 5.18: Mapas EBSD con el FS determinado en el sistema basal y función de distribución del FS del mapa EBSD para la aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a 200 °C, en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

En el caso de la deformación a 300 °C, la distribución de FS en todas las aleaciones es similar, indicativo de que el mecanismo de deformación que está actuando es el mismo. A modo de ejemplo se presenta la distribución del FS calculado para el deslizamiento basal en las aleaciones Mn1 y Ca1. La única diferencia entre ambas reside en que la aleación con manganeso deformada a 300 °C, presenta la microestructura de extrusión en la zona de cabeza con áreas UnDRX que contribuyen con FS próximos a cero (Figura 5.19a), mientras que la microestructura de la aleación con calcio está constituida por granos equiaxiales que contribuyen a obtener una distribución del FS homogénea (Figura 5.20a). En el transcurso de la deformación, en la zona de ensayo, ambas aleaciones muestran una distribución del FS uniforme (Figuras 5.19b y 5.20b), indicativo de que en la aleación Mn1 se ha producido la recrystalización completa. Por último, los mapas EBSD de la zona de fractura de ambas aleaciones muestran un afinamiento de grano producto de la recrystalización dinámica inducida por la gran deformación que da como resultado una distribución homogénea del FS (Figuras 5.19c y 5.20c). Por tanto, en el proceso de deformación no se observa movimiento de dislocaciones en el plano basal, en cambio, el afino de grano y la redistribución de partículas de segunda fase, evidencian un mecanismo de deformación controlado por DFG.

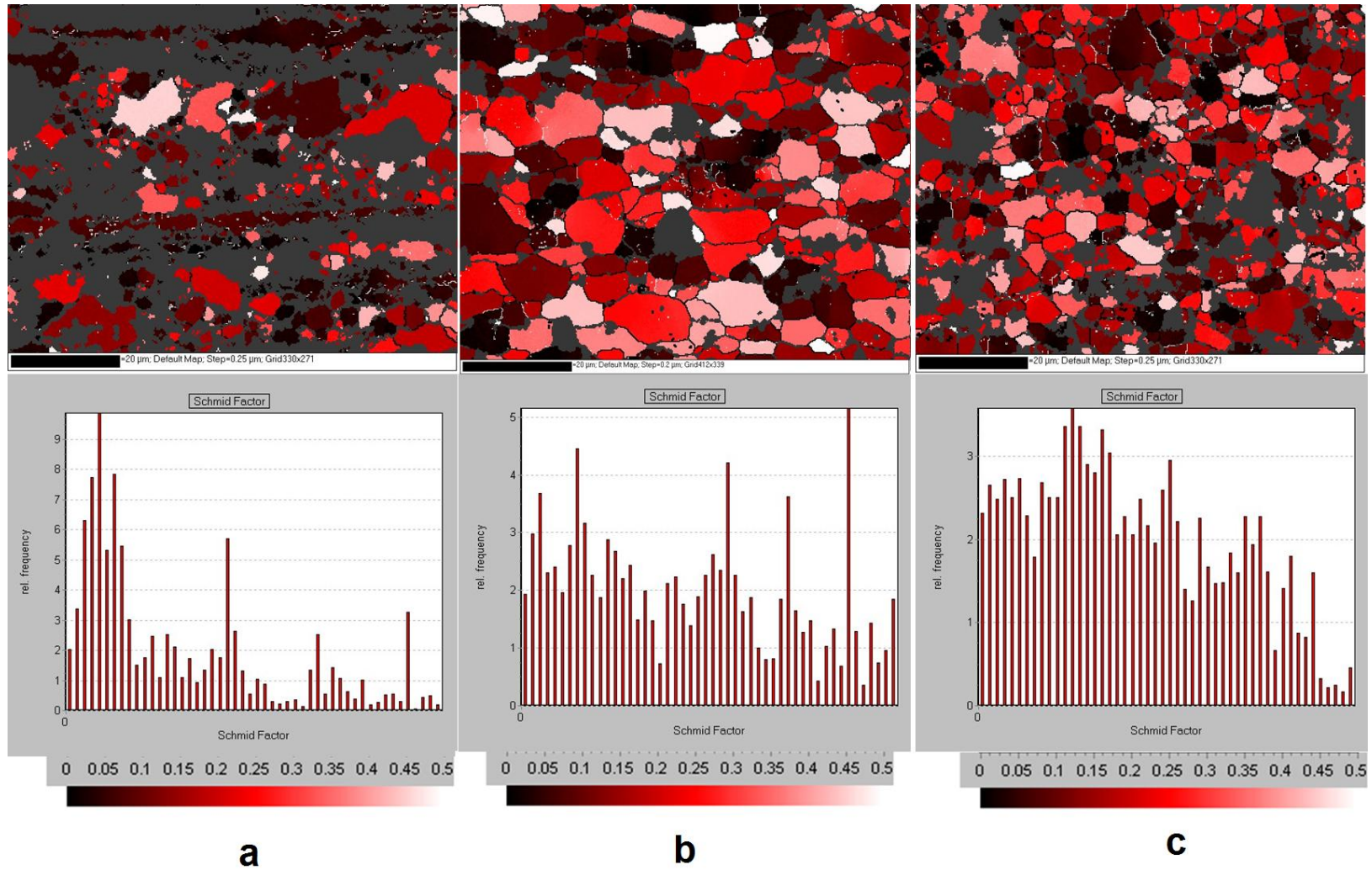


Figura 5.19: Mapas EBSD con el FS determinado en el sistema basal y función de distribución del FS del mapa EBSD para la aleación Mn1 colada y extruida a 300 °C ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a 300 °C, en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

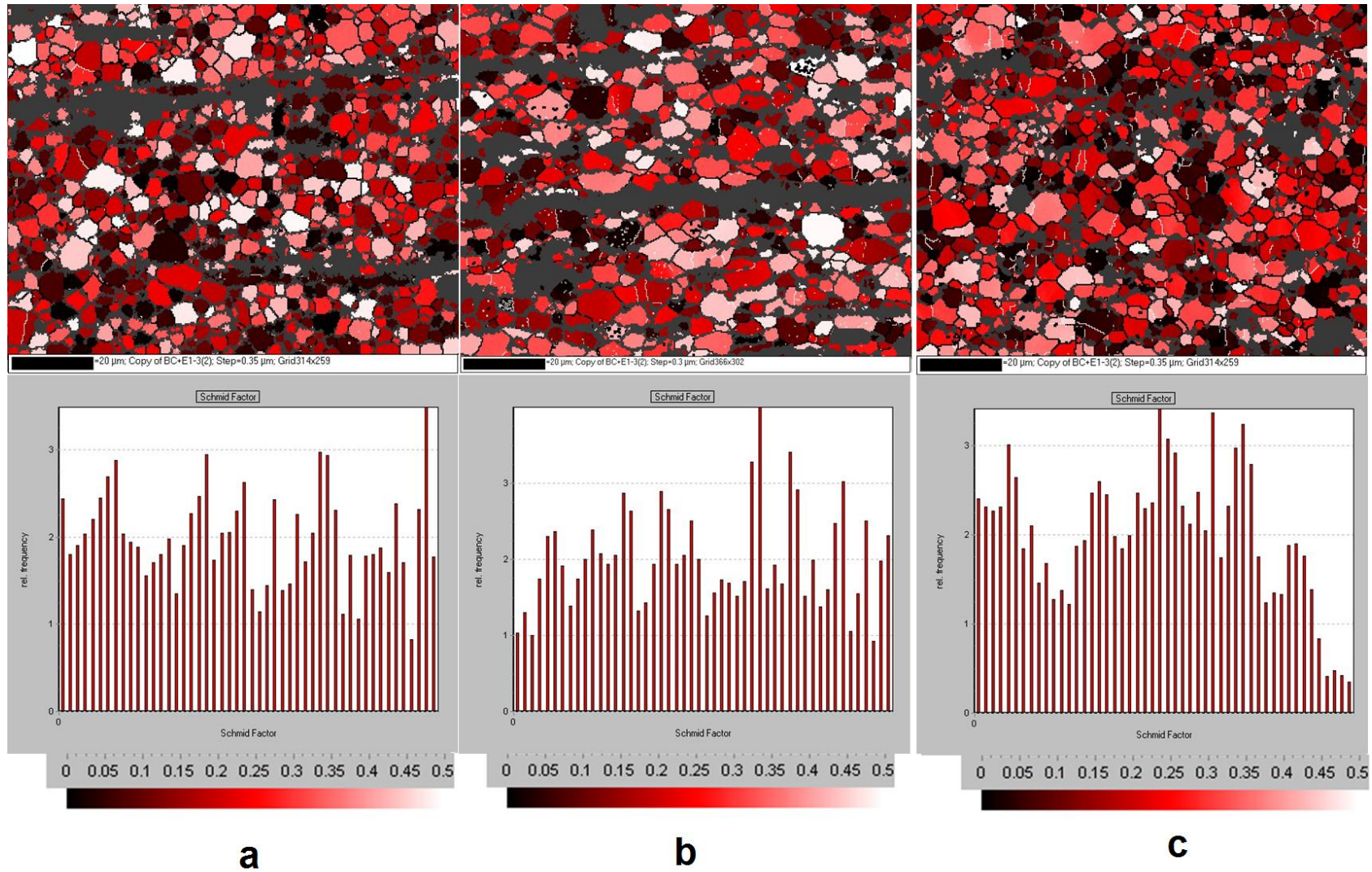


Figura 5.20: Mapas EBSD con el FS determinado en el sistema basal y función de distribución del FS del mapa EBSD para la aleación Ca1 colada y extruida a 300 °C ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a 300 °C, en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

El estudio de las muestras deformadas a tracción a 300 °C, constata que el mecanismo de DFG tiende a eliminar el alineamiento de las partículas de segunda fase en bandas, característico de la estructura de extrusión, redistribuyéndose de forma homogénea en la zona de fractura y las zonas próximas. Las partículas de Fase I, presentes en la aleación 6-1 y Mn1, retienen su integridad en el transcurso de la deformación sin que se aprecie en ellas ninguna clase de fisuras o grietas, indicando que su tamaño y morfología permiten la rotación de los granos de magnesio y acomodar la deformación sin formación de cavidades. Sin embargo, las fases de mayor tamaño como la Fase T y $Mg_6Zn_3Ca_2$, presentes en las aleaciones de CeMM3.5 y Ca1 respectivamente, se fragmentan. Su fractura no puede ser atribuida a una transferencia de carga entre la matriz y las partículas de segunda fase, como sucedía a temperatura ambiente, dado que el material se deforma a muy bajas tensiones (Figura 5.21a), inferiores al límite elástico de las partículas. Además, para tensiones mayores y temperatura de 200 °C se comprobó que las partículas no se fragmentaban. Por tanto, se entiende que la fragmentación de las partículas de segunda fase observada durante la deformación a 300 °C está causada por la concentración de tensiones debido a las dislocaciones generadas durante el DFG en la intercaras matriz/partícula, que no pueden ser eliminadas por la estructura ordenada de las fases intermetálicas que constituyen las segundas fases (Fase T o la Fase $Mg_6Zn_3Ca_2$). Así, se generan apilamientos locales de dislocaciones que provocan concentraciones de tensiones que conducen a la fractura de las partículas. La fragmentación de las partículas gruesas de segunda fase en otras más finas hace posible la rotación de los granos de magnesio durante la deformación por DFG. Este proceso se repite mientras el tamaño de las partículas sea lo suficientemente grande para dificultar la rotación de los granos de Mg durante el régimen superplástico atribuida al apilamiento de dislocaciones, y que una vez superado su límite elástico se fracturan [34].

La acomodación de la deformación ocurre sin apenas generación de cavidades (aunque inevitablemente se generan algunas), lo que es indicativo de una buena intercara entre la

matriz de magnesio y las partículas de segunda fase. Esto, para la Fase I es bien conocido, debido a su estructura cuasicristalina que por su especial geometría permite estar estrechamente unida con la matriz de magnesio, generando una intercara lo suficientemente rígida como para conservarse, incluso, durante procesos de deformación plástica severa [4]. Igualmente, los grandes alargamientos alcanzados por las aleaciones CeMM3.5 y Ca1 en el intervalo de temperaturas 250-350 °C demuestran que la Fase T y la Fase $\text{Mg}_6\text{Zn}_3\text{Ca}_2$ poseen una buena intercara con la matriz de magnesio, como también quedó demostrado en estas aleaciones por la elevada transferencia de carga observada durante la deformación en el intervalo de bajas temperaturas.

Las aleaciones CeMM3.5 y Mn1 extruidas a 400 °C, deformadas a la máxima temperatura de ensayo (400 °C) presentan un cambio en el mecanismo de deformación y el exponente de tensión toma valores próximos a 5 en todo el intervalo de velocidades, que indica que el mecanismo de deformación dominante es por movimiento de dislocaciones. Las curvas σ - ϵ para ambas aleaciones (Figura 5.21b) presentan endurecimiento y total ausencia de un estado estacionario propio de la deformación por DFG. Dicho endurecimiento se relaciona con el mecanismo de crecimiento de grano que tiene lugar a alta temperatura.

Para confirmar que la deformación se produce principalmente por movimiento de dislocaciones y no DFG, se ha calculado la distribución del FS en el plano basal correspondiente a tres zonas (cabeza, ensayo y fractura) de la aleación con adiciones de cerio mischmetal extruida a 400 °C (Figura 5.22). En el transcurso de la deformación se observa una clara tendencia de los granos a orientarse con FS próximos a cero que indica que el material deforma por movimiento de dislocaciones.

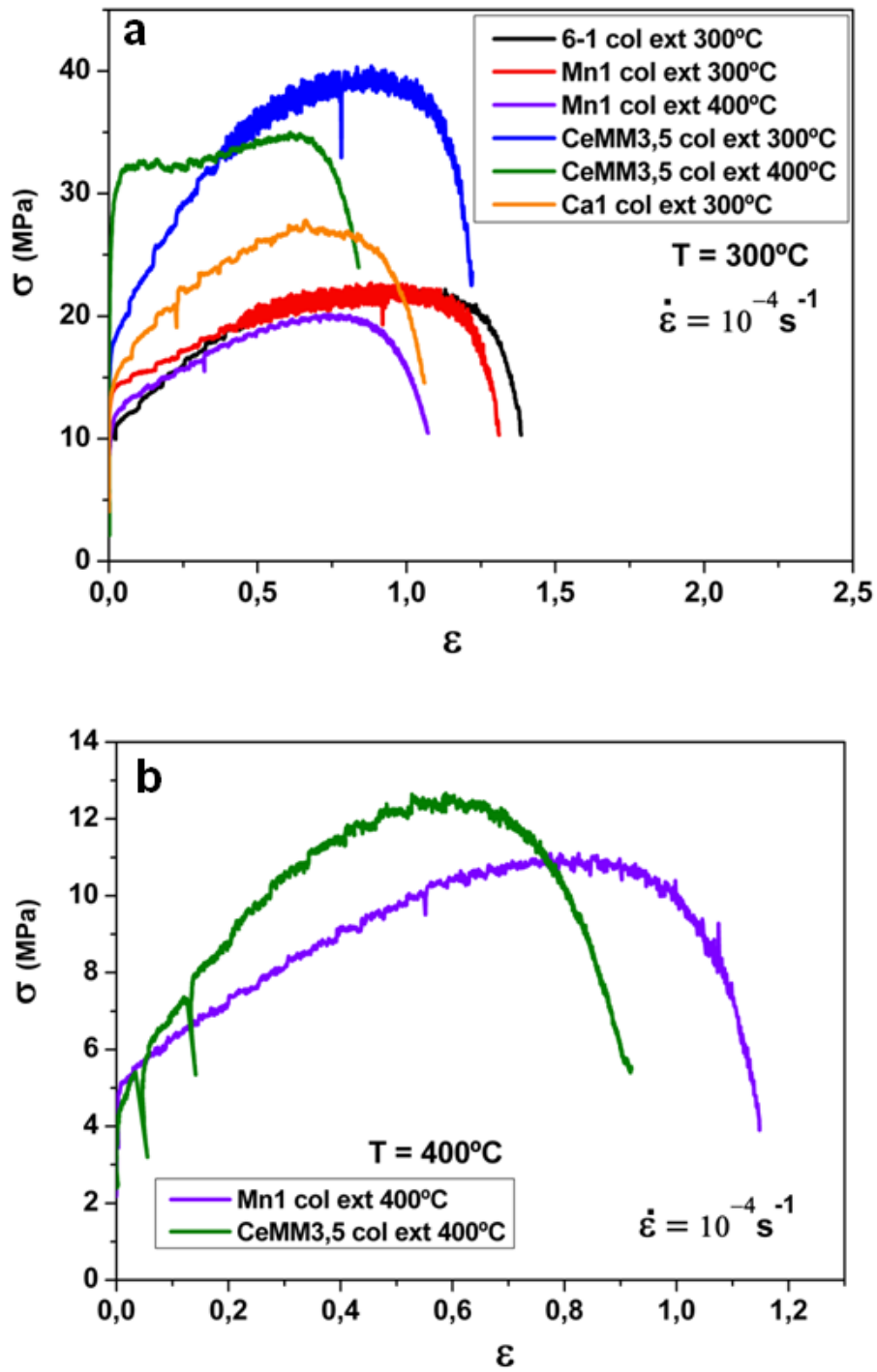


Figura 5.21: Curvas tensión real-deformación real a una velocidad inicial constante de 10^{-4} s^{-1} , (a) a 300 °C y (b) a 400 °C.

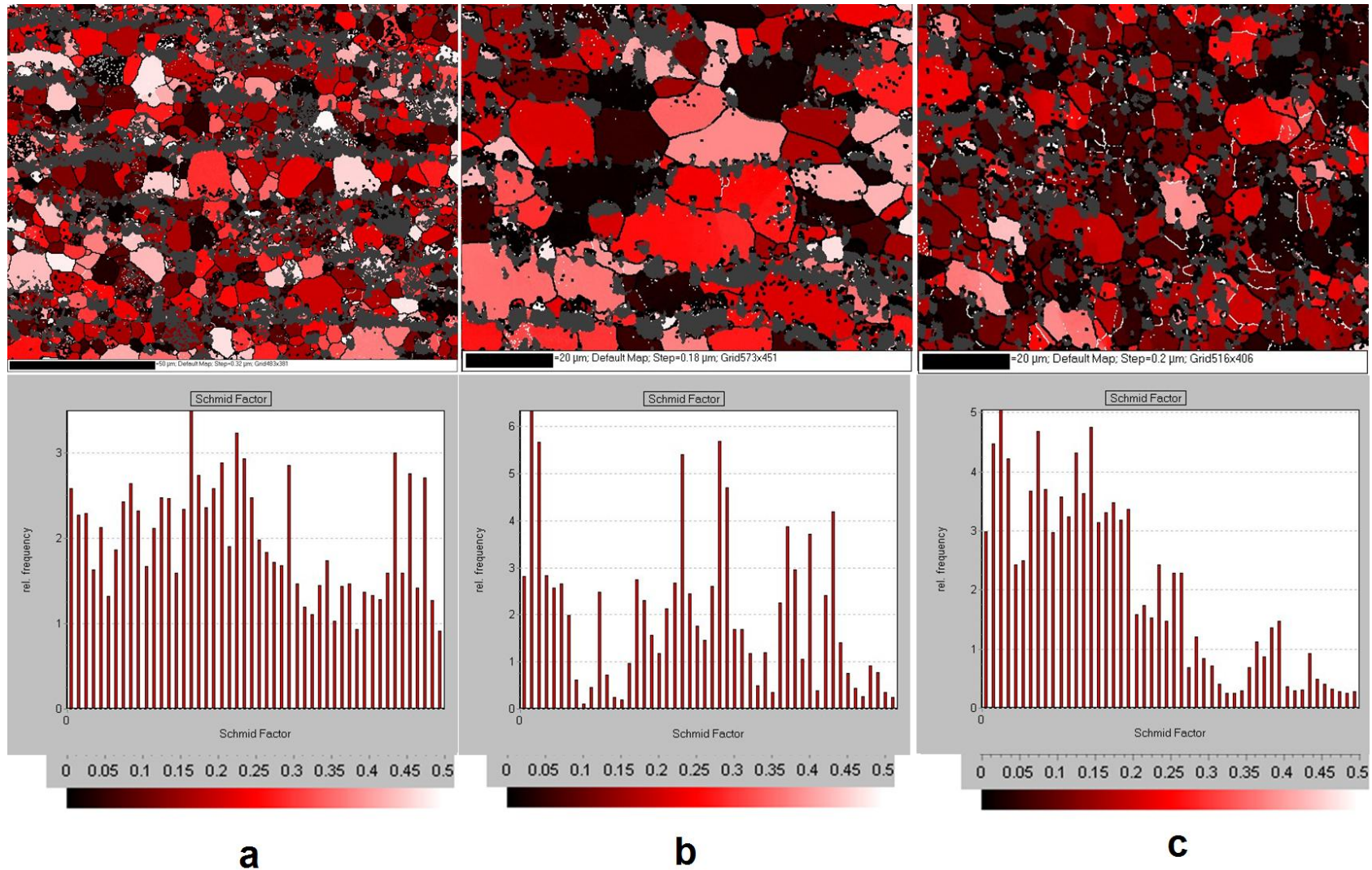


Figura 5.22: Mapas EBSD con el FS determinado en el sistema basal y función de distribución del FS del mapa EBSD para la aleación CeMM3.5 colada y extruida a 400 °C ensayada a velocidad de 10^{-4} s^{-1} a 400 °C, en (a) zona de cabeza, (b) zona de ensayo y (c) zona de fractura.

Por tanto, se puede concluir que en el intervalo de temperaturas de 200-350/400 °C, los materiales estudiados son sensibles a la velocidad de deformación. A altas velocidades, la deformación está controlada por movimiento de dislocaciones mientras que a bajas velocidades de deformación, dependiendo de la temperatura de ensayo, pueden controlar ambos, movimiento de dislocaciones y/o DFG.

Las partículas gruesas de segunda fase, presentes en las aleaciones de CeMM3.5 y Ca1, aumentan la temperatura de deformación superplástica de estas aleaciones. Por lo tanto el CeMM y el Ca contribuyen a aumentar la temperatura de trabajo de la aleación ternaria.

La textura basal característica de todas las aleaciones extruidas, más suave en el caso de la aleación Ca1, no tiene ningún efecto en el mecanismo que controla la deformación ya que todas las aleaciones recrystalizan dinámicamente durante la deformación. Este fenómeno da lugar a una microestructura de grano fino propicio para que la deformación esté controlada por DFG.

A la temperatura máxima de ensayo (400 °C), las aleaciones extruidas a 400 °C, que tienen un tamaño de grano grueso próximo a 8 μm , experimentan durante la deformación un crecimiento de grano por lo que es el movimiento de dislocaciones el mecanismo que controla su deformación.

Del estudio de las propiedades mecánicas se puede concluir lo siguiente:

- A temperatura ambiente la mayor contribución al endurecimiento proviene del refinamiento del tamaño de grano.
 - La adición de manganeso y cerio mischmetal mejoran el límite elástico de la aleación ternaria un 16 y 30 %, respectivamente, a temperatura ambiente.
- A elevadas temperaturas la mayor contribución al endurecimiento viene dado por la fracción en volumen y dureza de las segundas fases.

- La adición de calcio y cerio mischmetal aumentan la temperatura de trabajo de la aleación ternaria hasta 200 °C.
- El aumento de la temperatura de extrusión a 400 °C no mejora la resistencia mecánica a temperatura ambiente, pero si lo hace a intermedias y elevadas temperaturas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Y. Zhang, X. Zeng, L. Liu, C. Lu, H. Zhou, Q. Li, et al., Effects of yttrium on microstructure and mechanical properties of hot-extruded Mg-Zn-Y-Zr alloys, *Materials Science and Engineering A* 373 (2004) 320–327.
- [2] J.Y. Lee, D.H. Kim, H.K.Lim, D.H.Kim, Effects of Zn/Y ratio on microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Y alloys, *Materials Letters* 59 (2005) 3801-3805.
- [3] D.K. Xu, L. Liu, Y.B. Xu, E.H. Han, The influence of element Y on the mechanical properties of the as-extruded Mg–Zn–Y–Zr alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 426 (2006) 155–161.
- [4] D.K. Xu , W.N. Tang , L. Liu, Y.B. Xu, E.H. Han, Effect of Y concentration on the microstructure and mechanical properties of as-cast Mg–Zn–Y–Zr alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 432 (2007) 129–134.
- [5] D.K. Xu, E. Han, L. Liu, Y.B. Xu, Influence of Higher Zn/Y Ratio on the Microstructure and Mechanical Properties of Mg-Zn-Y-Zr Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions* 40A(2009)1727-1740).
- [6] S. Luo, A. Tang, F. Pan, K. Song, W. Wang, Effect of mole ratio of Y to Zn on phase constituent of Mg-Zn-Zr-Y alloys, *Transactions of Nonferrous Metal Society of China* 21(2011) 795-800.
- [7] J.F. Liu, Z.Q. Yang, H.Q. Ye, In situ transmission electron microscopy investigation of quasicrystal-crystal transformations in Mg–Zn–Y alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 621 (2015) 179–188.
- [8] Md. Mezbahul-Islam, A. Mostafa and M. Medraj, Essential magnesium alloys binary phase diagrams and their thermochemical data, *Journal of Materials* (2014) 32.

- [9] J.D. Robson, D.T. Henry, B. Davis, Particle effects on recrystallization in magnesium manganese alloys: Particle pinning, *Materials Science and Engineering A* 528 (2011) 4239–4247.
- [10] E.A. Ball, P.B. Prangnell, Tensile-Compressive Yield asymmetries in high strength wrought magnesium alloys, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 31, (1994) 111-116.
- [11] N. Stanford, M.R. Barnett, The origin of “rare earth” texture development in extruded Mg-based alloys and its effect on tensile ductility, *Materials Science and Engineering A* 496 (2008) 399–408
- [12] Michael Huppmann, Sven Gall, Soren Muller, Walter Reimers, Changes of the texture and the mechanical properties of the extruded Mg alloy ME21 as a function of the process parameters, *Materials Science and Engineering A* 528 (2010) 342–354.
- [13] N. Stanford, Micro-alloying Mg with Y, Ce, Gd and La for texture modification—A comparative study, *Materials Science and Engineering A* 527 (2010) 2669–2677.
- [14] Guangyin Yuan, Yong Liu, Wenjiang Ding, Chen Lu, Effects of extrusion on the microstructure and mechanical properties of Mg–Zn–Gd alloy reinforced with quasicrystalline particles, *Materials Science and Engineering A* 474 (2008) 348–354.
- [15] D.H. Bae, S.H. Kim, D.H. Kim, W.T. Kim, Deformation behavior of Mg–Zn–Y alloys reinforced by icosahedral quasicrystalline particles, *Acta Materialia* 50 (2002) 2343–2356.
- [16] I.J. Kim, D.H. Bae, D.H. Kim, Precipitates in a Mg–Zn–Y alloy reinforced by an icosahedral quasicrystalline phase, *Materials Science and Engineering A* 359 (2003) 313-318.
- [17] J.Y. Lee, D.H. Kim, H.K. Lim, D.H. Kim, Effects of Zn/Y ratio on microstructure and mechanical properties of Mg–Zn–Y alloys, *Materials Letters* 59 (2005) 3801-3805.
- [18] F. Smith, The isothermal growth of manganese precipitates in a binary magnesium alloys, *Acta Metallurgica* 15 (1967) 1867-1873.

- [19] P.Andersson, C.H. Cáceres, J.Koike, Hall-Petch parameters for tension and Compression in Cast Mg, *Int. Materials Science Forum* 419-422 (2003) 123–128.
- [20] M.A. Morris, D.G. Morris, Analysis of the thermal and mechanical stability of rapidly solidified Cu-Mn-B alloys, *Acta Metallurgica* 36 (1988) 1187-1199.
- [21] I. Toda-Caraballo, E.I. Galindo-Nava, P.E.J. Rivera-Díaz-del-Castillo, Understanding the factors influencing yield strength on Mg alloys, *Acta Materialia* 75 (2014) 287–296.
- [22] C.H. Cáceres, J.R. Griffiths, A.R. Pakdel, C.J. Davidson, Microhardness mapping and the hardness-yield strength relationship in high-pressure die cast magnesium alloy AZ91, *Mater. Sci. Eng. A.* 402 (2005) 258–268.
- [23] Ju Youn Lee , Hyun Kyu Lim, Do Hyung Kim, Won Tae Kim, Do Hyang Kim, Effect of volume fraction of quasicrystal on the mechanical properties of quasicrystal-reinforced Mg–Zn–Y alloys, *Materials Science and Engineering A* 449–451 (2007) 987–990.
- [24] J.M. Dubois, P. Plaindoux, E. Belin-Ferre, N. Tamura, D.J. Sordélet, *Proceedings of the Sixth International Conference on Quasicrystals*, World Scientific, Singapore (1997)733.
- [25] D.H. Bae, M.H. Lee, K.T. Kim, W.T. Kim, D.H. Kim, Application of quasicrystalline particles as a strengthening phase in Mg–Zn–Y alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 342 (2002) 445–450.
- [26] I.J. Kim, D.H. Bae, D.H. Kim , Precipitates in a Mg–Zn–Y alloy reinforced by an icosahedral quasicrystalline phase, *Materials Science and Engineering A* 359 (2003) 313-318.
- [27] A. Singh, M. Watanabe, A. Kato, A.P. Tsai, Microstructure and strength of quasicrystal containing extruded Mg–Zn–Y alloys for elevated temperature application, *Materials Science and Engineering A* 385 (2004) 382–396.

- [28] G. Garcés, A. Müller, E. Oñorbe, P. Pérez, P. Adeva, Effect of hot forging on the microstructure and mechanical properties of Mg–Zn–Y alloy, *Journal of Materials Processing Technology* 206 (2008) 99–105.
- [29] X. Zeng et al., Precipitation behavior and mechanical properties of a Mg–Zn–Y–Zr alloy processed by thermo-mechanical treatment, *Journal of Alloys and Compounds* 395 (2005) 213–219.
- [30] G. Levi, S. Avraham, A. Zilberov, M. Bamberger, Solidification, solution treatment and age hardening of a Mg-1.6 wt.% Ca-3.2 wt.% Zn alloy, *Acta Materialia*, 54 (2006) 523–530.
- [31] Oh-ishi K., Watanabe R., Mendis C. L., Hono K., Age-hardening response of Mg-0.3 at. % Ca alloys with different Zn contents, *Materials Science and Engineering A* 526 (2009) 177-184.
- [32] Y.N. Zhang, X.D. Liu, Z. Altounian, M. Medraj, Coherent nanoscale ternary precipitates in crystallized Ca₄Mg₇₂Zn₂₄ metallic glass, *Scripta Materialia* 68 (2013) 647–650.
- [33] M.M. Avedesian, H. Baker. Magnesium and magnesium alloys. ASM Specialty Handbook (1999).
- [34] P. Pérez, M. Eddahbi, S. González, G.Garcés and P.Adeva, Refinement of the microstructure during superplastic deformation of extruded Mg₉₄Ni₃Y_{1.5}CeMM_{1.5} alloy, *Scripta Materialia* 64 (2011) 33–36.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

Del estudio de la adición de calcio, manganeso o cerio mischmetal a la aleación ternaria Mg-6Zn-1Y reforzada por la fase cuasicristalina procesada por extrusión a 300 y 400 °C, y su influencia en la modificación de su microestructura y en el aumento de su resistencia mecánica en el intervalo T.ambiente-350 °C, se extraen las siguientes conclusiones:

- La adición de manganeso no modifica la estabilidad de la Fase I, mientras que la adición de cerio mischmetal y calcio promueve la formación de fases duras como son la Fase T y la fase $Mg_6Zn_3Ca_2$, respectivamente, y Fase W, en lugar de la Fase I.
- Las aleaciones extruidas a 300 °C son las que muestran valores más elevados de resistencia mecánica en el intervalo desde temperatura ambiente hasta 100 °C. Ello se debe fundamentalmente a su microestructura bimodal, constituida por zonas recrystalizadas y zonas sin recrystalizar, una cierta textura de extrusión y fundamentalmente al refinamiento del tamaño medio de grano recrystalizado.
- El cerio mischmetal es el elemento que proporciona a la aleación ternaria mayor resistencia mecánica entre temperatura ambiente y 200 °C. El refinamiento del tamaño de grano observado en la aleación extruida a 300 °C contribuye a aumentar a temperatura ambiente en un 30 % el límite elástico de la aleación ternaria. Además, la elevada fracción en volumen y dureza de las segundas fases mantiene elevada la resistencia mecánica hasta 200 °C de tal modo que, a esta temperatura, el límite elástico es prácticamente el triple que el de la aleación ternaria.
- El calcio ha resultado ser un elemento beneficioso para aumentar el límite elástico a 200 °C, de tal modo que la aleación cuaternaria alcanza un valor del límite elástico de 96 MPa, un 134 % más alto que el de la aleación Mg6Zn1Y. El principal responsable de este incremento es la fase $Mg_6Zn_3Ca_2$ de elevada dureza. El bajo coste del calcio lo convierte en firme competidor de las tierras raras.

- La adición de manganeso no modifica sensiblemente la respuesta mecánica de la aleación ternaria, salvo a temperatura ambiente. Esta aleación extruida a 300 °C es la que alcanza el valor más alto de resistencia máxima, alcanzando 380 MPa con un alargamiento del 29 %, 40 MPa más que la aleación ternaria. Ello se debe principalmente al afino de grano que se produce tras la extrusión a 300 °C y a la presencia de pequeñas partículas ricas en Mn distribuidas homogéneamente en la matriz de magnesio.
- El mecanismo que controla la deformación de las aleaciones con calcio y cerio mischmetal a 200 °C y bajas velocidades de deformación es el deslizamiento de dislocaciones. A 300 °C, sin embargo, todas las aleaciones presentan un comportamiento superplástico siendo el mecanismo que controla la deformación el deslizamiento de fronteras de grano (DFG). La acomodación de la deformación sin apenas generación de cavidades indica una buena intercara entre la matriz y las partículas de segunda fase.

CAPÍTULO 7

TRABAJO FUTURO

7. TRABAJO FUTURO

De los resultados obtenidos en esta investigación y para completar el conocimiento de estas aleaciones para su posible empleo en aplicaciones estructurales sería necesario abordar en un estudio futuro los siguientes temas:

- Estudio de su comportamiento frente a la corrosión.
- Explorar nuevas rutas de procesamiento para alcanzar un mayor refinamiento microestructural, proponiéndose el procesamiento pulvimetalúrgico frente al procesamiento por Extrusión en Canal Angular Constante (ECAP) de las aleaciones coladas.
- Dado que en las aleaciones con adiciones de calcio y cerio mischmetal, el carácter reforzante de las segundas fases ha demostrado ser fundamental en el incremento de la resistencia mecánica a intermedias y elevadas temperaturas, se propone aumentar su fracción en volumen, aumentando las adiciones de estos elementos hasta el 1 % en atómico.

ANEXO I

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA RELACIONADA CON LA TESIS DOCTORAL

Publicaciones:

“Microstructural changes in an extruded Mg-Zn-Y alloy reinforced by quasicrystalline I-phase by small additions of calcium, manganese and cerium-rich mischmetal”, J. Medina, P. Pérez, G. Garcés, P. Adeva, D. Tolnai, A. Stark, N. Schell. *Materials Characterization* 31 (2016) 186-198. Doi: 10.1016/j.matchar.2016.05.019.

“Influence of Y/CeMM ratio on the microstructure and mechanical properties of Mg95Zn2(Y,CeMM)3 alloys”, P. Pérez, J. Medina, G. Garcés, P. Adeva. *Intermetallics* 31 (2012) 196-201. doi:10.1016/j.intermet.2012.07.005.

Congresos:

THERMEC’2016 , Graz, Austria (2016).

Influence of second phases on the superplasticity of Mg-TM-Y-CeMM alloys containing LPSO-phases, Pablo Pérez Zubiaur, Judit Medina Caballero, Gerardo Garcés Plaza, Paloma Adeva Ramos. Contribución oral.

FIMPART’2015, India (2015).

Microstructure and Mechanical Properties of high-strength Mg92Zn6Y1Ca1 (wt%) alloy prepared by Powder Metallurgy. Judit Medina Caballero, Pablo Pérez Zubiaur, Gerardo Garcés Plaza, Paloma Adeva Ramos. Contribución oral.

Magnesium Workshop-TSM, Madrid (2013).

Influence of Ca, Mn and Ce-rich mischmetal additions on the microstructure and mechanical properties of Mg-6Zn-1Y (wt.%) alloy. Judit Medina Caballero, Pablo Pérez Zubiaur, Gerardo Garcés Plaza, Paloma Adeva Ramos. Contribución oral.

Conferencia y Seminarios:

INFLUENCE OF Ca, Mn AND Ce-RICH MISCHMETAL ADDITIONS ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF Mg-6Zn-1Y (% wt) ALLOY. Conferencia impartida dentro del Seminario “Current Challenges of Metals Science at CENIM” Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Madrid, Junio 2014.

“Influencia de adiciones de Ca, Mn y CeMM en la microestructura y propiedades mecánicas de la aleación Mg-6Zn-1Y (% masa)” Conferencia impartida en la Universidad Complutense de Madrid dentro del programa de doctorandos en Física. Madrid, Diciembre 2014.

PARTICIPACIÓN EN PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN

Título: *Desarrollo sostenible de nuevas Aleaciones de Magnesio*

Entidad de realización: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas

Investigador principal: Paloma Adeva Ramos

Fecha inicio-fin: 1/1/2013 - 31/12/2015

Título: *Green Metallurgy LIFE09 ENV/IT/000117*

Entidad de realización: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas

Investigador principal: Gerardo Garcés Plaza

Fecha inicio-fin: 1/9/2009 - 1/8/2013

Título: *Optimización del Diseño de nuevas aleaciones de magnesio con elevada resistencia mecánica.*

Entidad de realización: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas

Investigador principal: Pablo Pérez Zubiaur

Fecha inicio-fin: 1/1/2010 - 31/12/2012

